(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual

Oficina internacional



HEREN BYREN HEREN HEREN BERKE HEREN HEREN HEREN HEREN BERKE HEREN HEREN HEREN BERKE HEREN HEREN HEREN HEREN HE

(43) Fecha de publicación internacional 8 de Febrero de 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional WO 01/09031 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C01B 3/34. C10G 15/12, H05H 1/24 P 200000027

7 de Enero de 2000 (07.01.2000)

ES

- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES00/00040
- (22) Fecha de presentación internacional:

9 de Febrero de 2000 (09.02.2000)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 9901720

29 de Julio de 1999 (29.07.1999) ES

- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
 VLADIMIR, Fateev [RU/RU]; Carbonero y Sol. 30,
 E-28006 Madrid (ES). POTAPKIN, Boris [RU/RU];
 Carbonero y Sol, 30. E-28006 Madrid (ES). JIVOTOV,
 Victor, K. [RU/RU]; Carbonero y Sol, 30, E-28006 Madrid
 (ES). BLACH VIZOSO, Ricardo [ES/ES]; Carbonero y
 Sol, 30, E-28006 Madrid (ES).

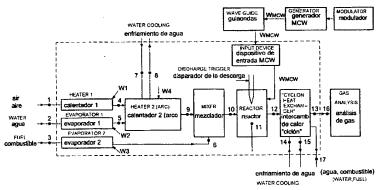
(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):

bonero y Sol, 30, E-28006 Madrid (ES).

DAVID SYSTEMS TECHNOLOGY, S.L. [ES/ES]; Car-

[Continúa en la página siguiente]

- (54) Title: PLASMA TRANSFORMER FOR THE TRANSFORMATION OF FOSSIL FUELS INTO HYDROGEN-RICH GAS
- (54) Título: CONVERTIDOR DE PLASMA DE COMBUSTIBLES FOSILES EN UN GAS RICO EN HIDROGENO



- (57) Abstract: The invention relates to a device for the production of hydrogen-rich gas from fossil fuels. The device comprises a heater, a mixer and a MCW plasma reactor which are combined in series, as well as an MCW energy source. A pseudo-corona periodical impulse discharge at atmospheric pressure is produced in the reactor and initiates a low temperature plasma-catalytic fuel transformation process. The device enables to carry out the transformation reactions with steam, with steam-air and partial oxidation of fossil fuels for the production of a hydrogen-rich gas with high specific productivity (volumetric ratio) and with a minimum consumption of electric energy. Prior heating of the reagents provides a large part of the energy which is required by thermodynamics. Part of the thermal energy is recovered at the outlet of the plasma reactor. The device can be sufficiently compact in order to be used in internal combustion engines of transport vehicles. The device can be used also in stationary systems for the production of hydrogen-rich gas (power generating plants, etc.). Other fields related with the invention are the construction of microwave plasma equipments (plasma reactors) and the construction of vehicle engines. The present invention relates to the process for converting fossil fuels into hydrogen-rich gas (synthesis gas) through the use of plasma which is generated by microwaves with the addition of oxygen (or air) and with the possibility of water addition.
- (57) Resumen: El objeto de la invención es un dispositivo para la producción de gas rico en hidrógeno a partir de combustibles fósiles. El dispositivo comprende un calentador, un mezclador y un reactor de plasma MCW combinados en serie así como una fuente de energía MCW. En el reactor tiene lugar una descarga de impulso periódica pseudo-corona a presión atmosférica, que proporciona un proceso

[Continúa en la página siguiente]



/09031 A



- (74) Mandatario: CARPINTER LOPEZ, Francisco; Herrero & Asociados, S.L., Calle Alcalá 21, E-28014 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (nacional): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI. GB, GD. GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Estados designados (regional): patente ARIPO (GH, GM, KE, LS. MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), patente

euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- Con informe de búsqueda internacional.
- Con reivindicaciones modificadas.

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

plasma-catalitico de conversión del combustible a baja temperatura. El dispositivo permite llevar a cabo las reacciones de conversión con vapor, conversión con vapor-aire y oxidación parcial de combustibles fósiles para la obtención de un gas rico en hidrógeno con alta productividad especifica (relación volumétrica) y con un consumo mínimo de energiá eléctrica. El calentamiento previo de los reaccionantes proporciona una gran parte de la energía requerida por la termodinámica. Parte de la energía térmica se recupera a la salida del reactor de plasma. El dispositivo puede ser suficiente compacto para la su uso en motores de combustión interna de vehículos de transporte. El dispositivo puede usarse también en sistemas estacionarios para la producción de gas rico en hidrogeno (centrales generadoras de energía eléctrica, etc.), ett. Otros campos relacionados con la invención son la construcción de equipos de plasma por microondas (reactores de plasma) y la construcción de motores de vehículos. La presente invención se refiere al proceso de conversión de combustibles fósiles a gas rico en hidrogeno (gas sintético) mediante el uso de plasma generado por microondas con la adición de oxigeno (o aire) y con la posibilidad de adición de agua.

CONVERTIDOR DE PLASMA DE COMBUSTIBLES FOSILES EN UN GAS RICO EN HIDROGENO

OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención consiste en un convertidor de plasma de combustibles fósiles en una gas rico en hidrógeno.

Este convertidor comprende un calentador, una cámara de mezcla, un reactor unidos todos ellos en serie y una fuente de energía de microondas (MCN) para el reactor, siendo este convertidor capaz de producir a partir de los combustibles fósiles tradicionales un gas de alto contenido en hidrógeno con el fin de aumentar el rendimiento de un motor de combustión interna.

15

20

25

5

10

Antecedentes

Esta invención se refiere a la producción de un gas rico en hidrógeno a partir de hidrocarburos. El hidrógeno es atractivo para su uso como combustible, como aditivo para combustibles de motores de combustión interna debido a que su presencia puede cambiar de forma significativa las propiedades químicas del combustible y puede reducir significativamente la contaminación de los productos de combustión [el efecto del uso de la adición de hidrógeno al combustible es aumentar el rendimiento de un motor de combustión interna entre el 10-50% .Véase Mishchenko, et al., Proc. VII World Hydrogen Energy Conference, Vol 3 (1988), Belogub, et al., Int. J. Hydrogen Energy, Vol 16, 423 (1991), Varde, et al., Hydrogen Energy Progress V., Vol 4 (1984), Feucht, et al., Int. J. Hydrogen Energy, Vol 13, 243 (1988), Chuveliov, et al., In.: Hydrogen Energy and Power Generation, T. Nejat Veziroglu, Ed., Nova

- 2 -

Science Publisher, New York, N. Y. (1991), Das Int. J. Hydrogen Energy, Vol 16, 765 (1991). Patentes relacionadas son las patentes de los Estados Unidos números 5887554, 5425332, 5437250 y la patente mundial nº PCT/US98/18027.

5

10

15

En dispositivos análogos, la energía para el proceso de conversión se puede aportar bien precalentando la mezcla de gas o por reacciones exotérmicas (por ejemplo, la oxidación total o parcial de hidrocarburos) o por calentamiento con energía eléctrica. Además, en un primer y segundo caso, se puede usar plasma como catalizador de los procesos químicos (tratamiento con plasma de reaccionantes precalentados): Véase V. D. Rusanov, K. Etivan, A. I. Babaritskii, I. E. Baranov, S. A. Demkin, V. K. Jivotov, B. V. Potapkin y E. I. Ryazantsev, The Effect of Plasma Catalysis by the Example of Methane Dissociation into Hydrogen and Carbon (El efecto de la catálisis por plasma por el ejemplo de la disociación de metano en hidrógeno y carbono), Dokl. Akad. Nauk, 1997, vol 354, nº 1 páginas 213 a 215 y también A. I. Bararitskii, M. A. Deminskii, S. A. Demkin, K. Etivan, V. K. Jivotov, B. V. Potapkin, S. V. Potekhin, V. D. Rusaov y E. I. Ryazantsev, The Effect of Plasma Catalysis in Methane Decomposition "El efecto de la catálisis por plasma en la descomposición de metano), Khim. Vys. Energ., 1999, vol. 33, nº 1, páginas 59 a 66.

25

20

Es reconocido por todo el mundo que el sustituto más adecuado para los combustibles fósiles es el hidrógeno gaseoso (H₂), las tecnologías que existen hoy en día se han encontrado con una serie de obstáculos técnicos y económicos para la utilización del hidrogeno. El hidrógeno es una sustancia altamente inflamable que requiere sistemas de almacenamiento complejos y costosos. Además, la implantación de una

red de distribución a nivel mundial de hidrógeno implica costes económicos y una escala de tiempos que son inabordables incluso por los países desarrollados.

La disponibilidad de una miniplanta química, que reforme de forma económicamente viable combustibles fósiles y alcoholes, a medida que se necesita con el fin de obtener un gas sintético rico en hidrógeno, es la clave para el uso a mayor escala del hidrógeno como combustible, tamto en pilas de combustible como en motores de combustión interna (ICE).

10

15

20

5

Existen cuatro "variables clave" que deberán cumplirse:

- La primera es "la rapidez con la que se puede arrancar el convertidor". Hoy en día, el reformador más eficaz necesita de 5 a 10 minutos para arrancar.
- La segunda es "la respuesta instantánea": la rapidez con la que responde un coche cuando el conductor pisa el acelerador.
- La tercera es que "el consumo de energía térmica y eléctrica" necesario para cumplir los requisitos del proceso de conversión deberán ser muy bajos y deben estar dentro de parámetros que permitan ser compensados por la energía generada por el ICE o la pila de combustible que use el convertidor.
- La cuarta, en el caso de que los convertidores se puedan mejorar, es conseguir un "precio comercialmente viable" para el reformador.

25

Un motor de gasolina responde en milésimas de segundo, pero un reformador que reaccione lentamente sería considerado un coche lento y el conductor lo rechazaría.

WO 01/09031

PCT/ES00/00040

. 4

Reformadores de combustibles y almacenamiento del hidrógeno

En 1992, Arthur D. Little inició un programa en cooperación con un estudio DOE para desarrollar opciones además del reformado a bordo de un automóvil de metanol como medio de alimentar por hidrógeno a vehículos con pilas de combustible. La fase 1 de este programa incluye un análisis de los reformadores de varios combustibles, tecnologías de almacenamiento de hidrógeno a bordo y necesidades de infraestructura para el hidrógeno. La fase 2 implicará el desarrollo y prueba de un reformador de 10 kW y una unidad de almacenamiento de hidrógeno de 1 kg de capacidad.

Las alternativas a la alimentación directa de hidrógeno a la pila de combustible incluyen: hidrógeno licuado, hidrógeno comprimido, absorción sobre carbón y almacenamiento en forma de hidruros.

15

10

5

El hidrógeno licuado se ha probado en varios vehículos desde los años setenta en los Estados Unidos y otros países. La densidad volumétrica y másica del hidrógeno licuado cuando se usa con una pila de combustible es la misma o mejor que el combustible diesel usado con un motor de combustión interna. Los inconvenientes son la elevada energía de licuación, problemas de manipulación y la inevitable liberación de gas evaporado.

25

20

El hidrógeno comprimido es la tecnología a bordo más sencilla para conceptualizar y se beneficiaría de los recientes avances en materiales compuestos y mejoras en los costes del progreso en vehículos a gas natural. Los depósitos de alta presión construidos con materiales avanzados proporcionarían un comportamiento en cuanto al peso razonable, aunque un comportamiento volumétrico tan solo marginal.

- 5 -

Los aspectos técnicos a resolver incluyen permeabilidad del cilindro, normas de diseño de depósitos para presiones más elevadas y diseño de compresores de hidrógeno para su repostaje.

5 Varias compañías están desarrollando procesadores de varios combustibles, con diferentes procesos tales como:

Reformado con vapor (SR): Este proceso representa básicamente una conversión catalítica de metano y agua (vapor) en hidrógeno y dióxido de carbono a través de tres etapas principales. Varias compañías, a saber, Haldor-Topsoe (USA-Dinamarca), Howe-Baker Engineers (USA), IFI/ONSI (USA), Ballard Power Systems (Canada) y Chiyoda (Japón) han trabajado en el diseño y construcción de este sistema.

15

20

10

Oxidación parcial (PO): És Un proceso exotérmico mediante el cual el hidrógeno y el dióxido de carbono se producen a partir de combustibles hidrocarburos (gasolina y otros) y oxígeno (o aire). Los procesos PO tienen una serie de ventajas importantes sobre los procesos SR. Compañías como Arthur D. Little (EPYX), Chrysler Corp. and Hydrogen Burner Technologies (todas de USA) han anunciado planes para desarrollar convertidores por PO.

25

Las etapas del convertidor EPYX PO son: 1.- vaporización del combustible (gasolina) por la aplicación de calor, 2.- el combustible vaporizado se combina con una pequeña cantidad de aire en un reactor de oxidación parcial, produciendo hidrógeno y monóxido de carbono, 3.- el vapor sobre monóxido de carbono reacciona con un

5

10

15

20

25

catalizador para convertir la mayor parte del monóxido de carbono en dióxido de carbono e hidrógeno adicional, 4.- en la etapa de oxidación referida, el aire inyectado reacciona con el monóxido de carbono restante sobre el catalizador formando dióxido de carbono y vapor de agua, produciendo gases ricos en hidrógeno.

- Reformado autotérmico (AR): En este proceso exotérmico, el combustible hidrocarburo reacciona con una mezcla de agua y oxígeno. La energía liberada por la reacción de oxidación del hidrocarburo activa el proceso de reformado con vapor. Compañías como Roll-Royce/Johnson-Matthew (UK) e International Fuel Cell/ONSI (USA) están trabajando en el desarrollo del proceso AR.
- Descomposición térmica (TD): (o pirólisis, o craqueo) del combustible hidrocarburo produce hidrógeno y carbono limpio. Las necesidades energéticas por mol de hidrógeno producido a partir de metano son algo menores que las del proceso SR. La evaluación técnico-económica de la producción de hidrógeno por los procesos de SR, PO y TD indica que el coste (en dólares USA/1000 m³) de hidrógeno producido por los procesos TD (57) es menor que para SR (67) y PO (109).

Existe otro concepto de conversión de hidrocarburos asistido por plasma. En este enfoque, se usa un plasma no térmico frío como fuente de especies activas, con el fin de acelerar las reacciones químicas. Las necesidades energéticas del procedimiento pueden cumplirse, en este caso, a través de energía térmica (baja temperatura) y de este modo el plasma actúa como catalizador.

WO 01/09031

5

10

15

20

25

PCT/ES00/00040

- 7 -

El plasma puede producirse por la acción de temperaturas muy elevadas, y intensos campos eléctricos, o intensos campos magnéticos. En esas descargas, los electrones libres adquieren energía a partir de un campo eléctrico impuesto y pierden esta energía causa de las colisiones. El plasma de una descarga incandescente esta caracterizado por elevadas temperaturas de los electrones y bajas temperaturas del gas y tiene concentraciones de electrones de aproximadamente 109 a 1012 cm³ y tiene una ausencia de equilibrio térmico que hace posible un plasma en el cual la temperatura del gas puede ser próxima a la ambiente con el fin de obtener un plasma en el que los <u>electrones están suficientemente excitados para provocar la rotura de los enlaces moleculares</u>.

Se ha observado que en los plasmas tiene lugar un amplio espectro de reacciones. Estas incluyen reacciones entre electrones y moléculas, iones y moléculas, iones y iones, y electrones e iones. En los últimos veinte años han estado disponibles diferentes tipos de descargas. La disponibilidad de los generadores de radio frecuencia y de microondas ha centrado la atención en los últimos años en el uso de descargas sin electrodos.

En un plasma no térmico frio, sólo las partículas cargadas (electrones, iones) adquieren energía del campo eléctrico aplicado y las partículas neutras permanecer aproximadamente a la misma temperatura. El plasma no térmico frio se puede crear por una descarga eléctrica incandescente normalmente accionada a presión reducida. (Los plasmas de descarga incandescente también son adecuados para promover reacciones químicas que impliquen materiales térmicamente sensibles. Se han publicado relativamente pocos trabajos experimentales básicos

- 8 -

sobre la correlación estructura/ rechazó, de las membranas de polimerización con superficie modificada. La potencia usada para preparar las membranas varía de 30 a 150 W, siendo el tiempo de polimerización de 60 a 3.000 s).

5

10

La energía eléctrica necesaria para mantener el estado de plasma se puede transmitir a un gas por acoplamiento resistivo con electrodos internos, por acoplamiento capacitivo con electrodos externos, o por acoplamiento inductivo con una bovina externa o, en el caso de descarga por microondas, por medio de una estructura de onda lenta. A causa de las muchas especies reactiva en diferentes plasmas, no ha sido posible explicar de forma completa los mecanismos de las reacciones químicas en un plasma.

15

Es bien conocido que los combustibles fósiles y los métodos que se emplean actualmente para obtener energía útil (electricidad, movimiento mecánico, etc...) son muy ineficaces. Los motores de combustión interna más eficaces usados para el transporte diario consiguen rendimientos máximos del 32%. Esto implica que el 68% de la energía disponible del combustible no se utiliza para obtener energía mecánica (movimiento), sino que se pierde. Hay muchas razones para esto, principalmente el límite impuesto por los principios de la termodinámica, que se establece (para un motor de cuatro tiempos que usa gasolina) en el 43%. Sin embargo, los mejores motores que se usan aún están lejos de su máximo rendimiento. Además de esta utilización deficiente de uno de nuestros recursos naturales más valiosos, la cantidad de contaminación generada por la combustión (oxidación) de combustibles fósiles se ha convertido en un problema creciente que afecta a la toda la biosfera.

25

20

El MPCR propone una mejor solución a la utilización de combustibles

. 9 .

fósiles al ser un sistema que puede reformar/convertir combustibles fósiles en un combustible sintético (SF), por un proceso químico que requiere poca energía y que no produce subproductos indeseables. El combustible mejorado se caracteriza porque es más seguro desde el punto de vista medioambiental, así como adecuado para más tipos de procesos de conversión de energía que, además, pueden ser más eficaces.

5

10

15

20

25

El MPCR tendrá grandes implicaciones comerciales. La reducción de las emisiones de contaminantes incitaría a las agencias de protección ambiental, tales como la EPA de Estados Unidos y la Air Resources Board de California, a adoptar las normas de emisión cero, ya requeridas por California, haciendo uso de un proceso similar al propuesto por DAVID, dentro de esta década. Lo cual, a su vez, impulsaría el uso rápido y ampliamente extendido de tal sistema en naciones con una alta densidad de vehículos tales como los Estados Unidos y Canadá.

En Europa también se están realizando esfuerzos ambientales similares, donde el brazo ejecutivo de la Unión Europea, la Comisión Europea, está preparando normas de emisión obligatorias para la industria de los automóviles que son mucho más estrictas de lo que la industria esta dispuesta a aceptar.

El éxito del MPCR implica que aún se pueden emplear combustibles fósiles, pero de una forma más eficaz y más inocua desde el punto de vista medioambiental. Esto prolongará la duración de las reservas del planeta y reducirá en gran medida los problemas ambientales que se producen por la combustión de hidrocarburos. Además, esta tecnología

WO 01/09031

5

10

15

20

25

es directamente aplicable a una escala mundial, ya que ya existen las redes de distribución de combustibles derivados de origen fósil, tales como gasolina, metano, etanol, propano, butano, diesel, etc.

Hasta la fecha, no se ha patentado un sistema de conversión de combustibles fósiles con plasma de microondas tal como el de la patente de los solicitantes. La patente de DAVID se diferencia de las conocidas en la aplicación de un tipo especial de descarga (frecuencia, tensión, etc.), las condiciones de proceso (tiempo de reacción, caudales de los reaccionantes, etc.) y la construcción especial del sistema (forma de los electrodos, reactor, etc.).

La principal diferencia entre el MPCR y otras tecnologías patentadas hasta la fecha es la formación en el MPCR de un plasma frío específico, con una temperatura de los electrones mayor que la temperatura del gas. Este plasma se consigue mediante una combinación de una descarga de microondas especial en electrodos de un diseño especial. Con este nuevo proceso, que es el objeto de nuestra invención, es posible una drástica reducción de la energía aportada necesaria por los actuales de conversión de combustibles.

Los dos componentes del combustible de síntesis (SF), H₂ y CO, producidos por procesos de plasma frío en estado de no equilibrio, son buenos combustibles para un motor de combustión interna. En el caso de un ICE accionado por SF, las emisiones de CO₂ y NOx son un 90% menores a los accionados por gasolina, en el caso de una pila de combustible, será necesaria una membrana de separación del CO (o un convertidor de tipo catalítico especial).

5

10

15

25

El contenido en azufre (y sus compuestos típicos) en combustibles fósiles líquidos se evapora parcialmente y toma parte en el proceso del MPCR. En el caso de un ICE accionado por SF, las emisiones serán menores en óxidos superiores pero mayores en compuestos del azufre en una etapa de oxidación menor (menores emisiones de alcalenos de azufre y sulfuro de hidrógeno que son más fáciles y más económicos de eliminar con los convertidores catalíticos existentes).

La clave del éxito del sistema MPCR radica en el hecho de que el combustible de síntesis (SF) se puede obtener "on-line" a partir de un combustible de origen fósil y a un coste energético bajo. Debido a que se puede usar SF de forma más eficaz, el rendimiento total del sistema mejora. El rendimiento energético del Reactor/Reformador de Plasma Catalítico (MPCR) varía del 80% al 90%, dependiendo del método usado para medir el rendimiento. El SF es más respetuoso con el medio ambiente, siempre que se oxide en un ICE o con una pila de combustible, proporcionando la ventaja añadida (y muy importante) de reducir drásticamente las emisiones.

En el caso de que se utilice el MPCR por un ICE, el arranque inmediato del motor es uno de los aspectos principales a resolver.

Este punto se puede resolver por la utilización de un ICE adaptado para funcionar con combustible gaseoso (SF).

Las características principales de los prototipos existentes de ICE para el funcionamiento con SF son:

El sistema de combustible alimentado con gasolina se ve

WO 01/09031

complementado con un sistema de inyección con un controlador modificado, basado en el principio del "Sistema de Inyección con Admisión Programada", apropiado para motores accionados por el encendido de una chispa en hidrógeno.

5

EL sistema de alimentación de SF se basa en el uso de un conjunto de control electrónico que transforma las señales de salida de los sensores de los parámetros del ciclo del motor que determinan la relación óptima aire a combustible. Una técnica muy sencilla para montar los inyectores en el ICE para el SF permite la instalación de los mismos sin cambiar la culata del cilindro.

10

El ICE modificado es una forma económica (bajo coste) para adaptar un ICE convencional para que funcione con SF, manteniendo a la vez la alimentación normal de gasolina.

15

20

La solución anterior implicaría que el encendido del motor sería con gasolina con la adición de alrededor del 5% de combustible de sintesis producido por el MPCR y almacenado en un depósito de 10 litros y desviado automáticamente a SF (después de un período muy corto de tiempo) cuando el MPCR alcanzara la producción necesaria de SF. La adición de hidrógeno reducirá las emisiones durante la operación de encendido del ICE.

25

En el caso en el que el MPCR se utiliza como pila de combustible, la operación inicial de funcionamiento hasta que el MPCR comienza a producir el hidrógeno necesario para el funcionamiento de la pila de combustible puede ser la energía eléctrica acumulada en baterías. En este caso, las baterías proporcionarían energía eléctrica al MPCR

- 13 -

(energía eléctrica y térmica a través de energía eléctrica.

Análisis y Estimaciones de la Posible Conversión Asistida por Plasma llevadas a cabo por DAVID

5

Variantes de Plasma Térmico

1.1 Instalación a bordo con conversión con vapor de gasolina al 5% en gas sintético.

10

15

20

25

La instalación consta de un plasmatrón de arco integrado con un reactor químico, un intercambiador de calor, motor de combustión interna y generador de electricidad para el plasmatrón. El combustible se vaporiza y se calienta a 1000°C durante el paso a través del intercambiador de calor. El calentamiento a una temperatura superior puede provocar la descomposición del combustible y precipitaciones resinosas en las paredes relativamente frías de los canales de suministro de combustible. Al mismo tiempo, el desarrollo del intercambiador de calor con una temperatura de trabajo superior a 1400°C es extremadamente complejo y puede producir un aumento esencial del coste del sistema. Los vapores de combustible, calentados en el intercambiador de calor, se dirigen al interior del plasmatrón de arco. También se suministra vapor calentado previamente el interior del plasmatrón de arco. Se usa agua fría para la refrigeración de las paredes del plasmatrón. Durante este proceso, el agua se calienta y vaporiza. El vapor de agua se calienta a 1300°C y se dirige al interior del plasmatrón. En el plasmatrón, los vapores de agua y combustible ganan la energía necesaria para el calentamiento a 2400°C, realizan la reacción química de conversión de vapor y, después de mezclarse bien, entran en el reactor químico. En el reactor, los vapores se convierten en gas sintético, que sale a una temperatura de 1400°C. La reducción de la temperatura es un resultado de la reacción endotérmica que tiene lugar. El exceso de calor se elimina por medio del agua que refrigera las paredes del reactor químico. El gas sintético caliente, que pasa a través del intercambiador de calor, proporciona calor a los vapores de combustible y agua y, después de enfriarse a 400°C, entra en el motor de combustión interna. El suministro de energía del plasmatrón se obtiene por el motor de combustión interna.

10

20

25

5

A continuación se indican los parámetros de instalación aproximados, estimados basándose en cálculos termodinámicos. La instalación se calcula para un motor de combustión interna con una potencia de 50 kW.

1. Plasmatrón de arco con reactor químico:

15 Potencia

2,5 kW

Caudal de vapor de agua

0,2 l/seg.

Caudal de gasolina

0,03 l/seg.

Dimensiones:

diámetro

 $0.1 \, m$

longitud

0.3 m

Peso

5 kg.

Intercambiador de calor

Caudal de gas caliente (1400°C) 0,6 l/seg.

Caudal de gas frío

0,23 l/seg.

Flujo térmico pasado

0,65 kW

Dimensiones:

diámetro

0,25 m

longitud

1,0 m

Peso

15 kg.

WO 01/09031

- 15 -

Generador

Potencia

2,5 kW

Dimensiones:

Diámetro

 $0,2 \, \text{m}$

longitud

0,25 m

Peso

15 kg.

4. Motor de combustión interna

Potencia

50 kW

Caudal de gasolina

2,2 l/seg.

Caudal de gas sintético

0,6 l/seg.

Para la producción de gas sintético, es necesario:

Caudal de gasolina

0,12 g/seg.

Caudal de agua

0,15 g/seg.

15

20

25

10

5

1.2 Instalación a bordo con la oxidación parcial de gasolina al 5% por el oxígeno del aire

Como en la instalación del caso anterior, consta de un plasmatrón de arco con reactor químico, intercambiador de calor, motor de combustión interna y generador de electricidad. La reacción de oxidación parcial es exotérmica, de forma que la potencia del plasmatrón puede reducirse dos veces. El caudal total de gasolina aumentará sólo un pequeño porcentaje. Como la oxidación parcial se realiza por el oxígeno del aire, el gas sintético se diluirá por el nitrógeno aproximadamente en un 50%. Además de esto, el agua no interviene en este proceso, ya que la refrigeración de las paredes del plasmatrón y el reactor químico se realiza mediante sistemas convencionales de refrigeración de motores. La potencia del plasmatrón reduce esencialmente la potencia del motor,

de forma que no se necesitara una carga importante para refrigerar el sistema.

Parámetros de la instalación aproximados:

Plasmatrón de arco con reactor químico: 1.

5 Potencia 1.5 kW Caudal de vapor de agua 0,7 l/seg.

Caudal de gasolina 0,043 l/seg.

Dimensiones:

diámetro $0,1 \, m$

10 longitud $0,3 \, m$ Peso 5 kg.

> 2. Intercambiador de calor

Caudal de gas caliente (1400°C) 1,1 l/seg.

Caudal de gas frío 0,75 l/seg.

15 Flujo térmico pasado 1,7 kW

Dimensiones:

Diámetro 0,3 m longitud 1,0 m

Peso · 20 kg.

20 3. Generador

> Potencia 1,5 kW

Dimensiones:

Peso

25

Diámetro 0.15 m longitud 0,25 m

12 kg.

4. Motor de combustión interna Potencia

Caudal de gasolina 2,2 g/seg.

Caudal de gas sintético 0,6 l/seg.

50 kW

~ 17 -

Para la producción de gas sintético, es necesario:

Caudal de gasolina

0,18 g/seg.

Caudal de agua

0,7 g/seg.

5

2.1 Instalación a bordo con conversión con vapor de gasolina en gas sintético

10

15

20

25

La instalación pretende producir gas sintético a partir de gasolina con el uso posterior de un generador electroquímico (ECG) para la generación de electricidad. La instalación consta de un plasmatrón de arco en el que se calientan los vapores de agua y gasolina, un reactor químico, en el que tiene lugar la reacción de conversión de vapor, y un intercambiador de calor, en el que el gas sintético caliente pasa su energía térmica a los vapores de combustible y de agua. Como en el caso 1.1, los vapores de agua y los vapores de gasolina, calentados y bien mezclados en el plasmatrón, se dirigen al interior del reactor químico. En el reactor se forma el gas sintético. La temperatura del gas sintético se reduce debido a la reacción química endotérmica. Con la ayuda de refrigeración con agua, la temperatura del gas sintético se reduce a 1400°C y a esa temperatura el gas sintético se dirige al interior del intercambiador de calor. La energía térmica del gas sintético en el reactor químico es suficiente como para producir la evaporación de toda el agua, requerida para la reacción. En el intercambiador de calor, los vapores de agua y gasolina se calientan a 1000°C a causa de la energía térmica del gas sintético y después entran en el plasmatrón de arco.

1. Plasmatrón de arco:

- 18 -

	Potencia	45 kW
	Caudal de vapor de agua	3,9 l/seg.
	Caudal de gasolina	0,54 l/seg.
5.	Dimensiones:	
	Diámetro	0,1 m
	longitud	0,3 m
	Peso	5 kg.
	2. Reactor Quír	nico
10	Dimensiones:	
	diámetro	0,15 m
	longitud	0,2 m
	Peso	8 kg.
15	Intercambiad	or de calor
	Caudal de gas caliente (1400°C) 12 l/seg.	
	Caudal de gas frío	4,4 l/seg.
	Flujo Térmico pasado	13 k W
	Dimensiones:	
20	diámetro	0,3 m
	longitud	1,0 m
	Peso	20 kg.
	4. Consumo	
	Gasolina	2,4 l/seg.
25	Agua	3,1 l/seg.

2.2 Instalación a bordo con oxidación parcial de gasolina por el

oxígeno del aire

Como en el caso previo, la instalación pretende producir gas sintético con el uso posterior de un ECG. Los bloques básicos de la instalación son plasmatrón de arco, reactor químico e intercambiador de calor. Como en el caso 1.2, debido a la exotermia de la reacción de oxidación parcial con oxígeno de la gasolina, la potencia del plasmatrón puede reducirse casi a un 40%. Sin embargo, el caudal de gasolina se aumenta al mismo tiempo a un 30%. Además, el gas sintético obtenido se diluye a la mitad con nitrógeno. La ausencia de agua en el proceso requiere la aplicación de un sistema distinto para las paredes del plasmatrón y el reactor químico. El sistema de refrigeración debe poder cubrir 40 kW de potencia térmica:

Parámetros aproximados de la instalación:

15

10

5

1. Plasmatrón de arco:

Potencia

28 kW

Caudal de vapor de aire

14 l/seq.

Caudal de vapores de gasolina

0,86 l/seg.

Dimensiones:

20

Diámetro

 $0,1 \, \text{m}$

longitud

0,2 m

Peso

3 kg.

2. Reactor Químico

Dimensiones:

25

diámetro

0.15 m

longitud

0,2 m

Peso

8 kg.

3. Intercambiador de calor

Caudal de gas caliente (1400°C) 22 l/seg.

Caudal de gas frio

14,9 l/seg.

Flujo térmico pasado

34 kW

5 Dimensiones:

Diámetro

0.3 m

longitud

1,0 m

Peso

20 kg.

4. Consumo

10

15

Gasolina

3,6 g/seg.

Aire

14 g/seg.

3.1 Instalación estacionaria para una estación de servicio con conversión con vapor de gasolina en gas sintético.

El diseño de la instalación es completamente igual al del caso 2.1 pero calculado para 10000 m³ de gas sintético por hora. Debe mencionarse que el exceso de potencia térmica en el reactor químico (W \approx 1,5 MW) necesaria para el proceso rápido de la reacción de conversión con vapor, debe reducirse con la ayuda del sistema de refrigeración de agua y puede usarse para fines técnicos de la estación (por ejemplo, para el lavado de coches).

Parámetros aproximados de la instalación:

25

20

1. Plasmatrón de arco:

Potencia

13 MW

Caudal de vapor de agua

965 l/seq.

Caudal de vapores de gasolina

135 l/seg.

Dimensiones:

- 21 -

0,6 kg./seg.

0,8 kg./seg.

diámetro 0,3 m longitud 1,5 m Peso 50 kg. 2. Suministro de energía del plasmatrón 2.1 Transformador $7.0 \times 5.0 \times 6.0 \text{ m}$ Dimensiones: Peso 50000 kg. 2.2 Consola de control Dimensiones: $2.0 \times 2.0 \times 1.0 \text{ m}$ Peso 150 kg. 10 3. Reactor Químico Dimensiones: diámetro -0,5 m 15 longitud -1 m Peso 100 kg. 4. Intercambiador de calor Caudal de gas caliente (1400°C) 3000 l/seg. Caudal de gas frío 1100 l/seg. 20 3,3 mW Flujo térmico pasado Dimensiones: 1,5 m diámetro 5,0 m longitud 2500 kg. 25 Peso 4. Consumo

Gasolina

Agua

5

10

15

3.2 Instalación estacionaria para una estación de servicio con conversión parcial de gasolina por oxígeno

El diseño de la instalación es diferente del prototipo descrito en el caso 2.2, debido a una mayor productividad y el uso de oxígeno como oxidante. A una productividad de 10000 m³ de gas sintético por hora, la instalación debe consumir 0,74 m³ de oxígeno. Si la oxidación se realiza por el aire, será necesario calentar a 2400°C aproximadamente 3 m³ de nitrógeno, lo que requiere 9 MW de potencia adicional. Incluso si se recupera la mitad de esa potencia, la pérdida de potencia excede esencialmente los gastos de la ganancia del aire por el oxígeno. En la tecnología disponible actualmente, los gastos para la ganancia de oxígeno del aire son de 1,5 MJ/m³. Por lo tanto, la potencia para una extracción de 0,74 m³/seg de oxígeno es igual solamente a 1,1 MW. Otra ventaja evidente del uso de oxígeno puro es la ausencia de nitrógeno en el gas sintético.

Parámetros de la instalación aproximados:

1. Plasmatrón de arco:

20 Potencia

0,5 MW

Caudal de vapor de aqua

740 l/seq.

Caudal de vapores de gasolina

214 l/seg.

Dimensiones:

diámetro

0.2 m

25 loi

longitud

0,4 m

Peso

20 kg.

2. Suministro de energía del plasmatrón

2.1 Transformador

- 23 -

Dimensiones:

2,0 x 2,0 x 1,5 m

Peso

5000 kg.

2.2 Consola de control

Dimensiones:

 $2.0 \times 1.0 \times 1.0 \text{ m}$

5 Peso

100 kg.

3. Reactor Químico

Dimensiones:

diámetro

0,5 m

longitud

1 m

10 Peso

100 kg.

4. Intercambiador de calor

Caudal de gas caliente (1400°C) 2800 l/seg.

Caudal de gas frío

9540 l/seg.

Flujo térmico pasado

4,0 MW

15 Dimensiones:

diámetro

1,5 m

longitud

5,0 **m**

Peso

2500 kg.

4. Consumo

20

25

Gasolina

0,92 kg./seg.

Agua

0,74 kg./seg.

La consideración del sistema mencionado anteriormente demuestra que su realización se conjuga con una serie de problemas. En primer lugar, hay una temperatura muy elevada de la mezcla de gas en el plasmatrón y el reactor químico, lo que requiere el uso de materiales resistentes al calor especiales y restringe esencialmente los recursos de sistemas similares. En segundo lugar, las instalaciones con conversión con vapor del combustible total requieren gastos considerables de energía

- 24 -

eléctrica. Aproximadamente la mitad del gas sintético total generado por la instalación debe quemarse para cubrir estos gastos. Sería interesante considerar sistemas basados en procesos plasmaquímicos no en equilibrio similares, por ejemplo, a la catálisis con plasma. Debe mencionarse que todos los diseños de la instalación mencionados anteriormente se basan en experimentos preliminares con gases y alcoholes naturales, de forma que para la gasolina se requieren investigaciones adicionales.

10

5

Variantes de Catálisis en Plasma

1. Instalación a bordo con combustible al 5% y precalentamiento de los vapores de agua y posterior tratamiento de descarga de MCW

15

20

Los gases de escape de los motores de combustión interna tienen una temperatura de aproximadamente 800°C. Los cálculos termodinámicos demuestran que esta temperatura es suficiente para realizar la reacción de conversión de vapor para una parte considerable de la gasolina. Pero las restricciones cinéticas no permiten realizar la conversión en un tiempo razonable. El tratamiento de descarga MCW periódica de impulsos en el metano calentado previamente a 800°C aumenta el grado de conversión de metano tres veces, a pesar de que la descarga de energía media de MCW consta solo de un 10% del calentamiento preliminar. El grado de conversión de metano consigue el valor de equilibrio termodinámico.

25

La instalación consta de un motor de combustión interna cuyo calor se usa para calentar vapores de gasolina y vapores de agua. Los vapores 5

10

entran en el reactor químico, donde se tratan por la descarga periódica de impulsos de MCW. Bajo la influencia de la descarga, una parte considerable de la mezcla de gasolina-vapor se convierte en gas sintético que, junto con los vapores de hidrocarburo que no han reaccionado, entra en el motor de combustión interna. Debe mencionarse que este esquema no requiere la conversión total de la mezcla de gasolina-vapor. Sólo el 10% del hidrógeno presente en la mezcla de combustible aumenta considerablemente el funcionamiento del motor, reduciendo las emisiones tóxicas y mejorando la eficacia del motor.

Parámetros de la instalación aproximados:

1. Motor de combustión interna:

Potencia

50 kW

Caudal de gasolina

2,2 g/seg.

15 Caudal de gas sintético

0,6 l/seg.

Para la producción del gas sintético es necesario:

Caudal de gasolina

0,12 g/seq.

Caudal de agua

0,15 g/seg.

2. Reactor químico

20 Temperatura de la zona de reacción

800°K

Caudal de vapores de gasolina

0,03 l/seq.

Caudal de vapores de agua

0,2 l/seg.

Dimensiones:

diámetro

0.05 m

25

longitud

0,1 m

Peso

0,5 kg.

3. Generador de MCW

Frecuencia de generación

9 GHz

Potencia de radiación media

25 W

Potencia de impulso

25 kW

Dimensiones:

Magnetrón con canal guíaondas 0,15x0,15x0,4m

Suministro de energía

0,5x0,13x0,6 m

Peso:

5

10

15

20

25

Magnetrón con canal guíaondas 6 kg.

Suministro de energía

10 kg.

2. Instalación a bordo con la oxidación parcial de gasolina al 5% y adiciones de agua para la conversión de vapor

Si el grado de conversión de gasolina en el esquema previo es insuficiente, es posible elevar la temperatura en la reacción química hasta 1000°K con la intención de oxidar parcialmente la gasolina por el aire. Para economizar la energía térmica se instala un intercambiador de calor entre el reactor químico y el motor. El intercambiador de calor permite la recuperación de calor del gas sintético, que sale del reactor.

Parámetros de instalación aproximados, calculados asumiendo una recuperación completa del calor.

1. Motor de combustión interna

Potencia

50 kW

Caudal de gasolina

2,2 g/seg.

Caudal de gas sintético.

0,6 l/seg.

Para la producción del gas sintético, es necesario:

Caudal de gasolina

0,15 g/seg.

Caudal de agua

0,075 g/seg.

Caudal de aire

0,37 l/seg.

2. Intercambiador de calor

25

Caudal de gas caliente (1400°C) 0,9 l/seg. Caudal de gas frio 0,5 l/seg. 0,35 kW Flujo térmico pasado Dimensiones 5 diámetro $0,3 \, \text{m}$ longitud 1,0 m Peso 20 kg. 3. Reactor químico Temperatura de la zona de reacción 1000°K 10 Caudal de vapores de gasolina 0,035 l/seg. Caudal de vapores de agua 0,1 l/seg. Caudal de aire 0,37 l/seg. Dimensiones: diámetro 0.05 m longitud $0,1 \, \text{m}$ 15 Peso 0,5 kg. 4. Generador de MCW Frecuencia de generación 9 GHz Potencia de radiación media 25 W Potencia de impulso 25 kW 20 Dimensiones: Magnetrón con canal guíaondas 0,15x0,15x0,4m Suministro de energía 0,5x0,13x0,6 m Peso:

Magnetrón con canal guíaondas 6 kg.

Suministro de energía

3. Instalación a bordo con la oxidación parcial de gasolina por la adición de aire y agua para la conversión de vapor

10 kg.

5

10

15

20

25

La instalación pretende producir gas sintético a bordo de automóviles para su uso en ECG. Consta de un reactor químico en el que la conversión de gasolina con vapor se realiza a expensas de la energía de la oxidación parcial. Para la aceleración de la reacción, se usa un generador de microondas. La radiación de microondas se dirige interior del reactor, donde se generan partículas químicamente activas bajo la influencia de la radiación de microondas. Las partículas activas, que participan en los procesos de cadena, aceleran esencialmente la conversión de gasolina. El intercambiador de calor se usa para recuperar el calor del gas sintético generado.

Se muestran los parámetros para una instalación con una productividad de 40 m³ de gas sintético por hora. Como para la oxidación parcial se usa aire, el gas sintético estará diluido a un tercio con nitrógeno.

10 l/seg.

1. Reactor químico

Temperatura de la zona de reacción 1000°K

Caudal de vapores de gasolina 0,7 l/seg.

Caudal de vapores de agua 1,9 l/seg.

Caudal de aire 7,4 l/seg.

Dimensiones:

Peso

diámetro 0,15 m longitud 0,5 m 5 kg.

Intercambiador de calor

Caudal de gas caliente (1000°C) 17 l/seg.

Flujo térmico pasado 16 kW

Dimensiones:

Caudal de gas frío

- 29 -

diámetro

 $0.3 \, \text{m}$

longitud

1,0 m

Peso

20 kg.

3. Generador de MCW

Frecuencia de generación

2,46 GHz

Potencia de radiación media

· 600 W

Potencia de impulso

600 kW

Dimensiones:

Magnetrón con canal guíaondas 0,35x0,15x0,5m

Suministro de energía

0,5x0,22x0,6 m

Peso:

Magnetrón con canal guíaondas 10 kg.

Suministro de energía

25 kg.

15

5

4. Instalación estacionaria para la producción de gas sintético mediante la oxidación parcial de gasolina con la adición de agua y el tratamiento con microondas de los reaccionantes

20

El esquema de la instalación difiere del anterior sólo por la productividad y cambio de aire por oxígeno. La cantidad de agua se selecciona para que, bajo condiciones estequiométricas, la temperatura del reactor químico sea de 1000°K.

25

Se muestra el contenido de la instalación, sus parámetros aproximados y los caudales de reaccionantes para una productividad de 10000 m³ de gas sintético por hora.

1. Reactor químico

Temperatura de la zona de reacción

1000°K

- 30 -

Caudal de vapores de gasolina

0,18 m³/seg

Caudal de vapores de agua

0,44 m³/seg

Caudal de aire

0,42 m³/seg

Dimensiones:

5

diámetro

 $0,5 \, m$

longitud

2 m

Peso

100 kg.

2. Intercambiador de calor

Caudal de gas caliente (1000°C) 2,8 m³/seg

10 Caudal de gas frío

1 m³/seg

Flujo térmico pasado

2,6 MW

Dimensiones:

diámetro

1,5 m

longitud

5,0 m

Peso

2500 kg.

3. Generador de MCW

Frecuencia de generación

915 MHz

Poder de radiación media

200W

contenido del equipo de grandes dimensiones:

20

15

- a) transformadores de potencia y alta tensión;
- b) rectificador y reguladores de potencia;
- c) bloques de generador con magnetrones;
- d) canales de MCW;
- e) consola de control.

25

El equipo de potencia requiere para su colocación 150 m² de área abierta. Otro equipo se pone en un compartimento cubierto con un área de 70 m².

WO 01/09031

PCT/ES00/00040

- 31 -

Potencia de impulso

600 kW

Dimensiones:

Magnetrón con canal quíaondas 0,35x0,15x0,5m

Suministro de energía

0,5x0,22x0,6 m

Peso:

Magnetrón con canal guíaondas 10 kg.

Suministro de energía

25 kg.

10

. 15

20

25

5. Instalación estacionaria para la producción de gas sintético mediante la oxidación parcial de gasolina con la adición de agua y tratamiento con microondas de los reaccionantes a baja temperatura. Casos de conversión total y conversión parcial con separación de gases de salida un bloque de membrana.

Debido a la analogía con la realización de la parte 4 del esquema tecnológico, los parámetros y dimensiones de la instalación serán parecidos a los calculados en la parte 4. Durante el cálculo, se propuso que la reacción de conversión de vapor-oxígeno tenía una selectividad muy alta (solo pueden formarse CO y H₂ como productos). Proporciona una baja temperatura del proceso. Se realizaron dos cálculos similares. El primero a la temperatura de 500°C. Esta temperatura proporciona la conversión prácticamente total en estas condiciones. Durante el segundo cálculo, se usó una temperatura más baja que en el caso previo (400°C). A esta temperatura, el grado de conversión sólo es de un 74%. Sin embargo, para proporcionar un flujo de gas sintético puro, se propone usar el bloque de separación. La estimación de la potencia del

- 32 -

plasmatrón, la potencia del bloque de membrana y los caudales de masa están en las tablas apropiadas del apéndice 5.

Principales Resultados y Conclusiones

- 1. Las investigaciones Ilevadas a cabo por DAVID ha demostrado que los procedimientos de conversión de hidrocarburos asistida por plasma son muy atractivos y puede ser una buena base de nuevas tecnologías para la producción de gas rico en hidrógeno y de hidrógeno. Incluso en el caso de la aplicación de plasma térmico, se pueden diseñar reformadores compactos, fáciles de controlar, y fáciles de arrancar. Además, la aplicación de la catálisis no térmica puede proporcionar una reducción significativa del consumo de energía y menores temperaturas de proceso.
- 2. El análisis comparativo realizado ha demostrado que en el caso del plasma térmico, se pueden seleccionar las siguientes variantes como las más prometedoras:

Instalación a bordo para la oxidación parcial de 5% de gasolina proporcionando un rendimiento del motor convencional diesel o gasolina

Instalación compacta estacionaria para la producción de hidrógeno en línea basada en la oxidación parcial de gasolina asistida por plasma.

Las principales desventajas de la técnica del plasma térmico son un consumo energético bastante elevado y una elevada temperatura de operación.

25

5

10

15

20

3. El análisis anteriormente presentado ha demostrado que la técnica de catálisis en plasma es muy prometedora para solucionar los problemas anteriormente citados. Además, la oxidación parcial bajo el efecto de catálisis en plasma puede proporcional un rendimiento

adicional de hidrógeno debido a la adición de agua.

4. Las variantes más prometedoras en el caso de catálisis en plasma son:

Reformar con vapor a bordo parte de la gasolina. El calor de salida del motor se puede usar para cubrir las necesidades energéticas del proceso.

Oxidación parcial de gasolina a bordo del corche o vehículo.

5. Cabe mencionar que los parámetros de instalación presentados antes están basados en la simulación teórica y en resultados experimentales en la conversión de metano en etanol y se realizarán experimentos adicionales y simulaciones teóricas para demostrar y confirmar los datos presentados.

15

25

10

5

INVESTIGACIONES LLEVADAS A CABO POR DAVID PARA LA CONVERSION DE COMBUSTIBLES FOSILES ASISTIDAS POR PLASMA CATALISIS PRODUCIDO POR MICROONDAS

La investigación del reformado de combustibles fosiles por plasma producido por descarga de microondas consta de tres etapas fundamentales:

- Modelo de descarga para determinar los parámetros primarios de descarga, que son esenciales para las reacciones químicas en el reactor de plasma.
- 2. Investigación del papel de los diferentes mecanismos químicos de conversión de combustible en condiciones particulares que descarga.
- 3. Optimización de rendimiento del reactor.

10

15

20

25

La primera etapa está intimamente ligada con el análisis de los resultados experimentales disponibles y proporciona la construcción exhaustiva de un modelo físico de la evolución de la descarga, que esté en concordancia con los hechos experimentales. La segunda etapa determinará las contribuciones de los diferentes mecanismos de conversión de hidrocarburos a las condiciones de descarga predefinidas mediante el desarrollo de un modelo de descarga físico-químico. Los resultados de esta generación de modelos se pueden usar para mejorar el rendimiento específico de un reactor cambiando los parámetros de descarga.

El modelo físico de la evolución de descarga de microondas proporcionará los parámetros primarios del plasma, tales como concentraciones de electrones y de iones, sus energías medias, la temperatura del gas en función del tiempo y sus distribuciones espaciales. Resulta útil subdividir la evolución de la descarga en tres etapas diferentes:

- etapa inicial de no equilibrio, aunque existe una fuerte desviación entre las temperaturas del gas y de los electrones en todo el volumen activo del reactor;
- 2. etapa de descarga de cuasiequilibrio, en la que existen filamentos con un plasma casi en equilibrio;
- etapa de descarga posterior a la incandescencia, en la cual se producen la recombinación del plasma junto con la recombinación de cargas superficiales y que se dispersan por difusión en las paredes del reactor.

Dado que la descarga de microondas también es fuertemente no

uniforme, ésta se puede dividir además en dominios espaciales diferentes:

 cabezal del streamer con un alto valor del campo eléctrico reducido, que es responsable de la propagación de streamer a lo largo de las líneas de campo;

5

10

15

20

25

- canal de streamer con un campo relativo bajo, que en primer lugar asegura las características cuasiestacionarias del plasma en el canal, hasta que cierta inestabilidad en el canal del streamer destruya este estado cuasiestacionario;
- la "cubierta" próxima al canal del streamer con baja concentración de electrones debido a la emisión por radiación desde el canal.

Estas cualificaciones se realizan conforme a la información experimental disponible y categorías comunes de las descargas con filamentos pulsantes. Se compara la existencia de modelos teóricos y datos experimentales para los diferentes intervalos tiempo-espacio. El cabezal del streamer se estudia de forma detenida debido al corto espacio de tiempo e intervalo espacial, aunque los parámetros del cabezal del streamer se pueden obtener a partir de la velocidad observada en el streamer y al radio del streamer por medio de la teoría de propagación en el plano frontal. Esta teoría es válida en nuestro caso, puesto que el espesor del frontal del streamer es lo suficientemente más pequeño que el radio del streamer. El modelo del plano frontal se desarrolló para plasma de metano, agua y hidrógeno y produjo las concentraciones iniciales de electrones en el canal del streamer después del frontal. Además, este modelo proporciona el valor del campo cuasiestacionario en el canal. Estos valores se pueden comparar con los datos experimentales para la intensidad del campo eléctrico y concentraciones de los electrones. Dado que la concentración de electrones en el canal

- 37 -

proporcionada por la teoría del plano frontal es relativamente pequeña (η_e de aproximadamente 3*10¹⁴ 1/cm³), es bastante difícil medir esta cantidad a partir de estudios espectroscópicos. No obstante, el valor citado antes de η_e concuerda con la estimación de η_e < 10¹⁵ 1/cm³ del análisis de dispersión de líneas de hidrógeno. Cabe citar que el plasma de hidrógeno es más adecuado para las medidas experimentales debido a la estructura más precisa y a la cinética asequible bien conocida y parámetros de desviación, no solo para el estado fundamental, sino también para estados excitados requeridos. Esta es la razón del uso de un plasma de hidrógeno en la primera etapa como ambiente de muestra conveniente para el modelo de descarga.

5

10

15

20

25

Las intensidades de campo eléctrico en el canal (H2 - 100 Td, CH4 - 90 Td) derivadas de la teoría del plano frontal y la suposición cuasiestacionaria son bastante concordantes con las medidas experimentales tanto en hidrógeno (≈30 kV) como en metano (≈20 kV) para condiciones normales. La desviación en el caso de plasma de hidrógeno puede ser debida a impurezas en el gas a granel, tal como aqua al 1%. Las temperaturas de los electrones, que corresponden a estas intensidades del campo son de aproximadamente 2eV. Un modo alternativo para determinar esta cantidad es el análisis de la población de estados excitados de hidrógeno, basada en las intensidades de líneas. Para llevar a cabo estos estudios se desarrolló un modelo cinético de la población de niveles de hidrógeno, teniendo en cuenta la excitación del impacto y la pérdida de la excitación, la radiación espontánea y los procesos de ionización, incluyendo los resultados de la onda del plano frontal y el cálculo de la función de distribución de energía de los electrones (EEDF). El modelo ha mostrado que la población de niveles excitados de hidrógeno está fuertemente en no

- 38 -

equilibrio con respecto a la temperatura de los electrones: $T_{\rm ex}$ fue aproximadamente 0,3 a 0,4 eV para los niveles deseados, mientras que $T_{\rm o}$ fue aproximadamente 2 eV. Estos resultados concuerdan bien con la observación experimental de que $T_{\rm ex}$ es aproximadamente 0,3 eV y coinciden con los cálculos cinéticos previos en hidrógeno.

5

10

15

20

25

La velocidad de calentamiento de gas en el plasma puede determinar el comienzo del estado de cuasieguilibrio debido a la inestabilidad al calor de la ionización en el canal del streamer. La velocidad de calentamiento del gas se determinó solucionando la ecuación cinética para la energía de los electrones y hallando la contribución de cada proceso elemental en el calentamiento del gas, teniendo en cuenta la conservación de la energía en algunos grados de libertad. Por ejemplo, cabe esperar que la energía de vibración se almacene sin relajación en los grados translacionales y rotacionales al menos a bajas temperaturas. La simulación da un aumento de temperatura de aproximadamente 100 K en el curso de los 100 primeros ns. Este valor es suficiente para iniciar la inestabilidad al calor de la ionización en el canal si se produce bastante rápida una relajación de la presión. El tiempo hidrodinámico característico es de aproximadamente 100 ns para el hidrógeno y algomayor para el metano. Así, la inestabilidad de la ionización en el canal del streamer parece ser la responsable de la termalización del canal en aproximadamente 100 ns en hidrógeno, dado que el experimento muestra un fuerte aumento de la temperatura del gas y de la concentración de electrones después de aproximadamente 200 ns en hidrógeno y 400 ns en metano. Como es de esperar, la concentración de electrones en el estado de cuasiequilibrio se determina a partir del supuesto de que el espesor de la capa de piel es aproximadamente el radio del streamer. Esta suposición produce una concentración de

WO 01/09031

5

10

15

20

25

electrones de aproximadamente 10^{16} $1/cm^3$, que concuerda razonablemente con el valor experimental de aproximadamente $5*10^{16}$ $1/cm^3$. La temperatura del gas del experimento (aproximadamente 5000 K en metano) es ligeramente inferior a la temperatura de equilibrio para esta concentración (aproximadamente 6000 K) y así proporciona el estado de cuasiequilibrio del plasma.

La región de "cubierta" próxima al canal es bastante difícil de medir debido a las pequeñas concentraciones de electrones en la misma. Además, la concentración de electrones en esta región depende de las concentraciones de impurezas en el gas (que puede tomar parte en el proceso de fotoionización e ionización por asociación). Este hecho crea serias restricciones en el modelo de descarga cerca del canal caliente.

Para determinar el mecanismo cinético del reformado de combustible en la descarga de MW se investigaron varios mecanismos posibles en condiciones de descarga. El primero de todos, la disociación térmica de gasolina con adiciones de agua se llevó a cabo para determinar la influencia del agua en la conversión de gasolina y la formación de hollín. En la capacidad de la gasolina se consideró el octano, puesto que el octano es el hidrocarburo mayor en la composición de la gasolina. Se elaboró el esquema cinético, compuesto por 876 reacciones, que describen la oxidación del octano y la formación de hollín. El modelo contiene 85 componentes químicos, incluyendo todos los hidrocarburos hasta el C_BH₁₈ con isómeros y radicales intermedios.

Los cálculos se llevaron a cabo con el código WorkBench, usando el modelo de Reactor de Bomba Calorimétrica (CBR) a P=const y T=const.

Las curvas cinéticas, que describen la disociación de la mezcla octanoagua a T=1500K y P= 1 atm se muestran en la Figura 1 y la Figura 2 y a T=2100 K y P=1 atm en la Figura 3 y Figura 4, y las adiciones de agua agua al 89% (Fig 1, Fig 3) y agua al 50% (Fig 2, Fig 4).

5

10

Figura 1. Curvas cinéticas de las concentraciones principales durante la disociación de la mezcla C8H18-H2O (11:89%) a T = 1500 K, P = 1 atm

A partir de la Figura 1 es evidente que el proceso de conversión de octano en presencia de agua C8H18 + 8H2O = 8CO + 17H2

- 1. disociación rápida de octano con etileno y formación de metano:
- 2. proceso lento de formación de acetileno, en el que el agua toma parte como catalizador, seguido por la formación de CO y H2.

15

Si el agua no es suficiente para la conversión completa del octano, entonces serán productos metano (Fig. 2) o acetileno (Fig. 4).

20

Figura 2. Curvas cinéticas de las concentraciones principales durante la disociación de la mezcla C8H18-H2O (50:50%) a T = 1500 K, P = 1 atm

Figura 3. Curvas cinéticas de las concentraciones principales durante la disociación de la mezcla C8H18-H2O (11:89%) a T = 2200 K, P = 1 atm

25

Figura 4. Curvas cinéticas de las concentraciones principales durante la disociación de la mezcla C8H18-H2O (50:50%) a T = 2200 K, P = 1 atm

La formación de "hollín" durante la disociación de la mezcla octano-agua a T= 2000 K y P = 1 atm se muestra en la Figura 5 y Figura 6. En este modelo se considera un modelo simplificado de la formación de hollín,

15

20

25

sugerido por A. V. Krestinin [1]:

 $C2H2 \rightarrow C4H12 \rightarrow C6H2 \rightarrow C8H2 \rightarrow ...$ núcleo de hollín

aunque está limitado a C8H2 con posterior gasificación. De las figuras es evidente que si el agua no es suficiente para la conversión completa de octano en CO-H2, entonces se producirá hollín.

Figura 5. Formación de hollín durante la disociación de la mezcla C8H18-H2O (11:89%) a T= 2200K, P = 1 atm.

Figura 6. Formación de hollín durante la disociación de la mezcla C8H18-H2O (50:50%) a T= 2200K, P = 1 atm.

En la Figura 7 se muestra la dependencia del tiempo de proceso frente a la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso.

Figura 7: dependencia del tiempo de proceso frente a la temperatura.

Como se puede apreciar de la Figura 7, el tiempo de proceso es el mismo que en el caso de la descomposición de metano (véase el informe previo), solo a temperaturas inferiores a 1500 K. La etapa limitante es la disociación de metano CH4 → CH3 + H y a temperaturas superiores a 1500 K la etapa limitante es la descomposición de acetileno.

Así, los resultados cinéticos obtenidos para los mecanismos térmicos de la conversión de combustible determinan parámetros óptimos de descarga y por tanto condiciones experimentales deseadas para el

- 42 -

reformado de combustible.

REVISIÓN DE LAS PATENTES EXISTENTES PARA LA CONVERSIÓN DE COMBUSTIBLES

5

10

15

Uno de los procesos químicos básicos usados en diferentes agregados para recibir gas rico en hidrógeno (h.g.) es el reformado de hidrocarburos con vapor, por ejemplo: $CH_4+H_2O=CO+H_2$. Esta reacción es endotérmica, pero si se añade oxígeno en la mezcla que entra, el proceso de reformado es exotérmico. Este proceso puede usarse para recibir h.g., que se quemará en un motor de combustion interna o en la pila de combustible a bordo.

El uso de catalizadores para un proceso de reformado se propone por una gran parte de autores. Se ha patentado una amplia serie de sustancias usadas como catalizadores [1,2], así como diseños apropiados de reformadores [2,3]. Podemos subrayar que las características importantes del reformador catalítico son una forma compacta y que no requieren el uso de un equipo adicional. El aislamiento térmico y el reciclado de calor [3] proporcionará una alta

20

25

eficacia.

Otra forma de obtener h.g. basándose en el proceso de reformado con vapor es una variante de la pirólisis de hidrocarburos en fase gaseosa descrita en [4]. Una mezcla patentada de hidrocarburos y gas enriquecido en oxígeno quemado se agrega después de inyectar los hidrocarburos en la mezcla a alta temperatura obtenida para recibir una cantidad de hidrógeno adicional. La relación entre cantidades de hidrocarburos, vapor y oxígeno se patentó. En la opinión de DAVID la

ventaja principal de este procedimiento es la ausencia de catalizadores.

Muchos autores proponen el uso de métodos de plasma para el reformado de combustibles hidrocarburos. El plasmatrón de arco se patentó como un diseño apropiado de reformador [5], en el que hay vaporización del combustible y su pirólisis.

Hay un diseño interesante de plasmatrón de arco introducido en [6]. Hay diferentes procesos químicos para el reformado de combustibles en este plasmatrón: pirólisis de hidrocarburos que conduce a hidrógeno y carbono sólido. Se patentó el diseño del plasmatrón con una depuración mecánica continua de carbono sólido.

La idea de usar el reformado de plasma para recibir h.g., que se inyectará en el motor de un coche cuando sea necesario obtener una potencia máxima se patenta en [7]. Proponen el uso del plasmatrón de arco o plasmatrón de microondas como reformador.

20

15

5

10

Los autores del documento [8] proponen añadir una turbina que usa energía cinética y calor de gases al plasmatrón para el reformado de combustibles hidrocarburos, para recibir una energía adicional que puede usarse para las necesidades del plasmatrón.

25

Otro grupo de patentes son aquellas en las que se usa el plasma como estimulador y fuente de energía de un proceso endotérmico de reformado de hidrocarburos con vapor.

- 44 .

En uno de ellos [9] el arco deslizante arde en un volumen de reacción para estimular el proceso de reformado de hidrocarburos. Los gases de escape se reforman adicionalmente pasándolos a través de un lecho granulado.

5

En otro [10] la mezcla de reacción se calentó inicialmente y después de pasar a través del reactor, donde se inicia una descarga periódica de impulsos de alto voltaje y estimula la reacción del reformado con vapor. También hay un diseño de reformador que puede usarse para la generación de h.g., donde el h.g. se quema en una pila de combustible SPE a bordo.

La revisión de la bibliografía de patentes demuestra un interés

15

20

25

10

significativo de los investigadores por el problema de obtención de h.g. a partir de hidrocarburos. Como se muestra en la revisión, el mayor grupo de patentes consta de las patentes cuyos autores proponen realizar el proceso de reformado de hidrocarburos con catalizadores, donde los catalizadores son sustancias químicas apropiadas. La mayoría de las patentes muestran métodos de reformado de combustibles hidrocarburos con plasma. Sin embargo, en la mayoría de los casos los autores de las patentes usan el plasma como un calentador de reaccionantes eficaz. Sólo en dos patentes, desde el punto de vista de DAVID el plasma se usa como una fuente de energía térmica y como estimulador del proceso de reformado de hidrocarburos. En el primero de ellos [9] una mezcla de gas enriquecido en oxígeno e hidrocarburos se activa mediante el plasma de arco deslizante y se mueve en un material metálico o cerámico especial, donde esta mezcla finalmente se reforma en gas de síntesis. Pero esta patente no puede servir como prototipo de nuestro dispositivo. La idea del segundo de ellos [9] es muy

- 45 -

parecida al diseño de nuestro dispositivo. En ambos casos, la mezcla de reaccionantes se calentó y después se trató por el plasma frío. Hay una importante diferencia entre los dispositivos: en este caso, la fuente de plasma frío es una descarga silenciosa. No hay conversión completa en tal sistema, parte de los hidrocarburos se transforma en dióxido de carbono y necesita usar membranas con una conductividad seleccionada para obtener hidrógeno. En este sistema se necesita comprimir gas adicional y usar más energía.

10 Bibliografía

5

N	Nº de la patente	Autor	País
1	PCT/JP97/02445	Tomura	JP
2	PCT/US96/1590	ISENBERG, Arnold, O	us
3	4	CLAWSON, Lawrence, G	us
4	PCT/US97/1490	Allen, M. Robin	us
5	6	E.M. Rudyak	USSR
6	USSR 632294	N.S. Pechuro	USSR
7	USSR 700935	Cohn	us
8	USSR 203816	Cohn	US
9	USP 5.887.554	CHERNICHOWSKI, M.	Fr
10	USP 5.852.297	Albin	Fr
	PCT/US98/1802	ETIEVANT, Claude	
	7		
	PCT/FR97/0239		{
	6		

Los sistemas presentados y anteriores pueden generar gas sintético a bordo de un vehículo o producirlo en un dispositivo estacionario. Ambas construcciones pertenecen a la técnica anterior. Por ejemplo, véase la

- 46 -

patente de los Estados Unidos nº 5887554, en la que se inventan algunos sistemas para el reformado de combustible en gas sintético.

En el caso de un sistema estacionario, es necesaria la presencia de recipientes de alta presión o recipientes criogénicos.

5

10

15

20

25

Otro ejemplo importante de un sistema convertidor es la patente mundial nº PCT/US98/18027. Se inventan tres procesos de conversión de hidrocarburos ligeros (tales como CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ o gas natural) en presencia (posible) de agua y oxígeno (o aire), por una descarga eléctrica (en descarga de partículas). Al describir el dispositivo de esta patente, una de las fuentes de energía para el proceso de conversión es la oxidación parcial de hidrocarburos.

La producción a bordo de hidrógeno se desarrolla con detalle. Este grupo de dispositivo se presenta por ejemplo, en la patente de Estados Unidos Nº 5143025. en ella, se inventa en el uso de electrólisis para separar agua en hidrógeno y oxígeno y añadir el hidrógeno a un combustible. El sistema de producción de gas rico en hidrógeno mediante la integración de agua con C₀ (carbono sólido) se desarrolla en la patente de Estados Unidos Nº 5159900. En este dispositivo, la oxidación parcial de electrodos de carbono por el agua proporcionada por medio de tratamiento con arco es la fuente fundamental de la mezcla H₂ + CO. En la patente de Estados Unidos nº 5207185 de Greiner et al., la base del dispositivo es un quemador, que utiliza una porción del combustible hidrocarburo para reformar otra porción produciendo hidrógeno. El hidrógeno se mezcla con el combustible para usar en el motor.

- 47 - .

Otro sistema es usar el convertidor térmico para reformar parte de la gasolina combustible en gas rico en hidrógeno. Véase Breshears El, et al., Proc. of EPA 1st Symposium on Low Polution Power Systems Development, 268 (1973). Otros sistemas análogos usan la oxidación parcial en presencia de catalizadores. Véase Houseman, et al., Proc. 3^{rd.} World Hydrogen Energy Conf. 949 (1980).

Las patentes de Estados Unidos números 5435332 y 5437250, ambas de Rabinovich et al., describen sistemas de motores de combustión interna con plasmatrón. Los plasmatrones de arco son el medio en ambas patentes.

En los dispositivos actualmente patentados para la realización de los procesos de conversión de combustibles asistidos por plasma se utilizaba la descarga estabilizada de plasma en el plasmatrón de arco, de alta frecuencia o superalta frecuencia de diferentes modelos y las variantes de impulso de la descarga de arco (railgun, gliding); véase las patentes de los Estados Unidos números 5.425.332; 5.437.250 y 5.887.554. La muy alta temperatura, propia de las descargas de este tipo y, como consecuencia, el equilibrio de peso termodinámico, no permiten aprovechar con plena efectividad las ventajas del método de plasma para la realización del proceso de la conversión del combustible.

25 **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN**

5

10

15

20

El objeto de la invención es un convertidor de plasma para convertir hidrocarburos en gas rico en hidrógeno. El convertidor incluye un calentador, un mezclador, reactor y fuente de microondas conectada al reactor. Una descarga de impulso periódica pseudo-corona de

10

15

20

25

microondas se usa para la aceleración del proceso de conversión dentro del reactor. Se genera una descarga pseudo-corona mediante un conjunto de bordes metálicos introducidos dentro del resonador de microondas en la región de máximo campo eléctrico. Como resultado, con un determinado régimen seleccionado (duración de impulso, relación de duración de impulso periodo-pulso, entrada de energía específica, temperatura a la entrada del reactor) se genera un carácter plasmacatalitico al proceso de conversión. Un proceso de conversión plasmacatalitico se distingue por su alta productividad específica y por su bajo requerimiento de energía eléctrica en el límite inferior de temperatura. El reactor propuesto permite llevar a cabo el proceso de conversión de combustible (petróleo, queroseno, combustible diesel, etc.) con vapor, con vapor-oxígeno (vapor-aire) y también oxidación parcialcon aire en hidrógeno. mayor parte de la energía, gas rico La termodinámicamente requerida para llevar a cabo un proceso determinado, se suministra al sistema como energía térmica desde el calentador a expensas de la recuperación de calor a la salida del reactor, y también (en caso de conversión vapor-oxígeno u oxidación pacial) a expensas de la combustión parcial de combustible en el mezclador. El calentador puede incluir (en caso de conversión de vapor) un plasmatrón de arco. En el mezclador se pueden usar inyectores supersónicos, que proporcionan una mezcla eficaz de los reaccionantes iniciales en un tiempo inferior a 10⁻³-10⁻⁵ seq

La tecnología moderna permite construir el dispositivo propuesto tanto para un sistema estacionario de gran producción como el diseño compacto para la instalación en vehículos. La utilización del equipo de producción de gas rico en hidrógeno a partir de hidrocarburos a bordo de vehículos, permite evitar la utilización de depósitos de hidrógeno a

WO 01/09031

5

bordo. La utilización combinada de los dispositivos propuestos (uso de motores adaptados de combustión interna para mezcla de gas rico en hidrógeno y gasolina) a bordo permite la disminución significativa de contaminación e incrementar el rendimiento del motor. Las características de funcionamiento del motor se mejoran sin cambios radicales en su diseño. En segundo lugar, la aplicación del equipo propuesto es su utilización con la célula de combustible para generar electricidad que se suministra al motor eléctrico del vehículo.

- 50 -

DESCRIPCIÓN DEL APARATO CONSTRUIDO POR DAVID EN EL CUAL SE HAN REALIZADO LOS EXPERIMENTOS DE NUESTRA INVENCIÓN

El montaje experimental, mostrado en la Figura 8, consta de:

5

10

15

20

25

bloque tecnológico (representado por la línea de trazos en la Figura 1);

sistema de alimentación de reaccionantes (combustible, agua, aire);

sistema de alimentación de agua modulador, generador de MCW, guiaondas

El agua y el combustible se evaporan en el Evaporador 1 y en el Evaporador 2 y a temperaturas mayores que sus temperaturas de ebullición correspondientes, son alimentados: agua - en la entrada del calentador 2 (plasmatrón de arco), el combustible - en la entrada del mezclador. La temperatura del vapor de agua deberá ser suficiente para evitar la condensación de vapor durante la alimentación en el calentador 2. La temperatura del combustible vapor deberá ser suficiente para evitar la condensación de vapor durante la alimentación en el mezclador.

El aire se calienta hasta una temperatura mayor que la temperatura de ebullición del agua y se alimenta con vapor de agua en la entrada del calentador 2. La temperatura del aire deberá ser suficiente para evitar la condensación de vapor de agua en la mezcla en la entrada del calentador 2.

En el calentador 2, el vapor de agua y la mezcla de aire se calientan hasta una temperatura media de la masa fija dependiendo del régimen

10

15

20

25

elegido (véanse las Tablas 2, 3, 4 y 5) y se alimenta en la entrada del mezclador.

Los regímenes de operación del bloque tecnológico (en principio, la temperatura de proceso) se determinan por el cambio de potencia del calentador 2 y/o los cambios en los consumos de reaccionantes iniciales.

En el mezclador, todos los reaccionantes se suministran rápidamente, y después de que se suministran en el reactor plasma-catalítico.

En el reactor, la mezcla calentada de reaccionantes se trata por una descarga de efecto pseudo-corona de microondas de impulso periódico.

Los productos del proceso se enfrían en el intercambiador de calor, la fase condensada se separa (agua y combustible sin reaccionar, y en ciertos casos carbón) en el intercambiador de calor ciclónico. El gas sintético obtenido se envía al análisis cromatográfico. En el punto "16", se determina el consumo de productos en fase gas. Necesariamente, el consumo de agua y combustible sin reaccionar en la fase líquida se determina en el punto "17".

El disparador de descarga y el dispositivo de entrada de MCW entran constructivamente en el bloque tecnológico.

El disparador de descarga es un pivote de wolframio puntiagudo, introducido en el reactor en el campo de MCW, para iniciar la descarga de microondas de efecto pseudo-corona.

El dispositivo de entrada de MCW crea la distribución de campo eléctrico

25

en el reactor con una intensidad máxima en la región de la pieza de wolframio puntiaguda.

Los puntos de medida (puntos "4-15") de los parámetros principales del bloque tecnológico se muestran en la Figura 1. Los valores nominales de los parámetros del bloque tecnológico (consumos de reaccionantes, regímenes de temperatura) para los regímenes básicos del esquema de reacción se muestran en las tablas 1, 2, 3 y 4.

10 1.2. Breve descripción de la instalación de MCW

El modulador de la instalación de MCW produce una serie de impulsos de tensión periódica, esenciales para el funcionamiento del generador de MCW con el dispositivo de entrada de MCW.

- Los parámetros principales de la radiación de MCW: duración del impulso de la radiación - 0,1 - 1 mks; frecuencia de repetición de los impulsos hasta 1 kHz; potencia en el impulso - hasta 50 kW; potencia media - hasta 50 W;
- 20 longitud de onda de la radiación 3 cm

1.3. Reaccionantes de entrada

Los reaccionantes de entrada se alimentan en la entrada del bloque tecnológico en condiciones normales (puntos 1, 2, y 3 en la Figura 1). El agua de refrigeración tiene parámetros próximos en la entrada. presión - 3 atm. temperatura - 15° - 25°C

2. NECESIDADES DE DISEÑO PARA SEPARAR LOS ELEMENTOS

DEL BLOQUE TECNOLÓGICO

2.1 Necesidades generales

Se propone la disposición de los elementos del bloque dispuestos en una construcción. Se aprovecharán al máximo las posibilidades de agrupar - distribuir toda la construcción para la limpieza de los elementos, sustitución de elementos, modernización del bloque y operaciones similares.

En la Figura 9 se muestra un esquema de la disposición de elementos próximos del bloque tecnológico: calentador 2 (plasmatrón de arco), mezclador, reactor, disparador de la descarga, dispositivo de entrada de MCW y grupo de termopares TC_i (el índice corresponde al punto de medida en el esquema) para el control del régimen de temperatura del bloque. El diámetro de la tubería es 20 mm.

2.2 Plasmatrón de arco - calentador 2

La potencia del plasmatrón es de 300 W - sin considerar el coeficiente de rendimiento del plasmatrón, pérdidas, etc.

- Gas de trabajo -vapor de agua, mezcla de vapor de agua con aire.

 Presión superior a la atmosférica (desplazamiento del gas a expensas de la presión de agua y combustible en el evaporador 1 y 2). En la salida del conducto de gas se fija presión atmosférica al eliminar gas del cambiador de calor.
- Consumo de gas en la entrada del plasmatrón:

 Régimen 1 (sin aire) vapor de agua 40,55 355 cm³/s

 Régimen 2 (con aire) vapor de agua 18,7-40,55 cm³/s más 14-55 cm³/s de aire.

Temperatura del gas (media) en la salida del plasmatrón - hasta 3000 K.

Los termopares TC₄ y TC₅ están incorporados en el plasmatrón. El termopar TC₉ está activo y mide la distribución de temperaturas radial en la salida del plasmatrón - en la entrada del mezclador. Se proporciona la posibilidad de retirar el termopar de la sección transversal de la tubería.

5

2.3 Mezclador

Los parámetros de un componente mezclado (vapor de agua más aire) se fijan por el régimen de trabajo del plasmatrón de arco.

10 Parámetros del segundo componente mezclado (vapor del combustible) Consumo:

Régimen (sin aire): 0,025 - 0,22 g/s

Régimen (con aire): 0,025 g/s

El tiempo de mezcla es de 10⁻⁴ s.

15

La temperatura del gas después de mezclar es 500 - 1560 K.

El termopar TC₆ está incorporado en el mezclador. El termopar TC₁₀ controla la temperatura del gas después de mezclar en el centro de la tubería. Se proporciona la posibilidad de retirar el termopar de la sección transversal de la tubería.

20

25

2.4 Reactor con disparador de descarga y dispositivo de entrada de **MCW**

En la variante, mostrada en la Figura 2, el reactor del extremo de cabeza está cerrado por la pared metálica MC con orificios para el diagnóstico espectral de la descarga y una mirilla GW de vidrio a vacío. La pared MC sirve para reflejar la radiación de MW en la dirección de la zona de descarga DZ de MCW. La distancia entre MC y los ejes de la radiación de MCW que entra en el dispositivo es del orden de 5-10 cm. En esta variante, el intercambiador de calor "ciclónico" puede estar conectado a WO 01/09031

PCT/ES00/00040

la pared del reactor como en la Figura 2. La disposición del bloque tecnológico en este caso es horizontal. La reflexión de la radiación de MCW en la dirección de la zona de descarga de la zona de mezcla se obtiene reduciendo la sección transversal de la tubería en la salida del mezclador desde 20 mm a 15 mm.

El dispositivo de entrada de la radiación de MCW es un guiaondas rectangular que tiene una sección transversal de 24 x 11 mm. La pared ancha del guiaondas está orientada a lo largo de la tubería. La pared ancha tiene 150 mm de longitud. A una distancia de 70 mm del lugar de

unión del guiaondas y la tubería se ha dispuesto el hermetizador realizado en material transparente a la radiación de MW. La distancia entre ejes del dispositivo de entrada y la zona de descarga de MW es del

5

10

15

Nota: Es conveniente en la Figura 2 disponer el dispositivo de entrada de MCW en el plano de salida. En el sistema real, la entrada no está

orden de 5 a 10 cm.

20

El iniciador de la descarga es una barra puntiaguda de wolframio que tiene un diámetro del orden de 2 mm. El iniciador es activo en el radio de la tubería y existe la posibilidad de retirar la barra de wolframio de la sección transversal de la tubería.

inclinada 90° y orientada con la perpendicular al plano de salida.

25

El termopar TC₁₁ controla la distribución de temperatura radial de la tubería. El intervalo de temperaturas es 300 a 1560 K. El termopar es activo en el radio de la tubería y existe la posibilidad de retirar el termopar de la sección transversal de la tubería.

La distancia de la zona de descarga DZ a la entrada al reactor-salida del mezclador es mínima y se define por particularidades de construcción de los elementos del bloque.

5

3. Parámetros del bloque tecnológico

Los parámetros nominales del proceso se calcularon para los regímenes característicos de las investigaciones experimentales, con el fin de determinar la pauta de consumos de reaccionantes. Estos datos se usan para el diseño del proyecto de la instalación.

10

Dos tipos principales de procesos, llevados a cabo en la instalación, son el proceso de conversión con vapor sin aire (1) y los procesos de conversión de combustible con vapor y con oxidación parcial del combustible por el oxígeno del aire.

15

3.1. Parámetros del bloque tecnológico para la conversión de combustible con vapor sin aire en la entrada del proceso

El proceso, en este caso, corresponde a la reacción

 $C_{6.918}H_{12.117}$ + 6,918 H_2O = 6,918CO + 12,98 H_2 ; ΔH = 12000 KJ/cal = 1,85 eV/mol (1)

25

20

La entrada de energía J a los reaccionantes iniciales es el parámetro que más varía en el experimento: $J = W_4/Q$, donde W_4 es la potencia térmica y Q es el consumo de reaccionantes inicial. La entrada de energía define el régimen de temperatura del proceso y el valor del grado de equilibrio de la conversión. En las investigaciones experimentales se dan dos regímenes principales: variando la potencia W_4 a un consumo constante de reaccionantes iniciales Q (Tabla 1) y

10

15

25

variando el consumo de los reaccionantes iniciales Q a potencia constante de calentamiento W_4 (Tabla 2).

3.2. Parámetros del bloque tecnológico para el caso de proceso de conversión del combustible con vapor con aire como reaccionantes iniciales

Si el aire está presente en los reaccionantes de entrada, parte de combustible se oxida por el oxígeno, como resultado de lo cual la energía absorbida compensa la parte del aporte energético externo. El aumento de la parte de aire en la entrada del sistema conduce a disminuir la potencia de calentamiento W₄ en el calentador 2. Como en los regímenes iniciales (sin adición de oxígeno), se eligen dos regímenes: régimen "e" (conversión del 100% del combustible, véanse las tablas 1, 3) y régimen "n" (conversión del 65% del combustible, véase la tabla 4). La adición de oxígeno en estos regímenes conduce a una disminución de la potencia W₄ del calentador 2 en la conservación del régimen de temperatura y grado de conversión de combustible (tablas 3, 4).

20 Explicaciones a las tablas 1,2.

Q - consumo de reaccionante, unidad (g/s), para la fase líquida (nm³/g) para la fase gas.

T - temperatura

Potencia W_4 - potencia, absorbida por el gas calentado en el calentador 2 sin tener en cuenta la eficacia del calentador, pérdidas y variables similares.

 α - estimación del grado de equilibrio en la conversión en el punto 12. En el punto 12 con hidrógeno y CO existe vapor de agua y combustible sin reaccionar en cantidades que corresponden a (1). Como estimación del

10

15

20

25

grado de conversión se muestra la suma de las concentraciones de agua y CO.

- o) para el punto 9 muestra la temperatura másica media en la sección dada; en la práctica se mide la distribución radial de temperatura por un termopar móvil.
- ¹⁾ el valor de la temperatura se da sin tener en consideración los costes de energía en la disociación de las moléculas de agua, la temperatura real es aproximadamente 3000 K.
- J aporte energético (entalpía) en los reaccionantes iniciales en el régimen específico, que concluye con el calentamiento y evaporación de los reaccionantes (a título informativo)

Para los consumos de reaccionantes iniciales (combustible y agua) dados en la tabla 2, las potencias de los evaporadores de combustible y agua son iguales a $W_3 = 5 \text{ W y } W_2 = 80 \text{ W}$.

La particularidad principal de los regímenes definidos, mostrada en la Tabla 1 es el valor variable de la relación de potencia media de la descarga de MCW ($W_{MCW}^{ev} = 50 \text{ W}$) a la potencia de calentamiento W_4 (potencia de calentamiento cambia en un intervalo de 50 a 300 W).

En la tabla 2 se muestran los datos calculados de regimenes definidos con potencia constante W = 300 W de calentamiento. La relación W_{MCW}^{ev} / W_4 es constante e igual a aproximadamente 15%.

Al variar los consumos de reaccionantes de entrada (agua y combustible) sus potencias de evaporación (W_2 y W_3), que se muestran en la tabla 2, varían.

Explicaciones a las tablas 3 y 4

 $^{\text{2}}$ - el grado de conversión α corresponde al grado de conversión del combustible.

Tabla 1

- 60 -

Puntos del		-	2	3	5	9	606	10	11	12		
esdnema					. •			•		,		
Parámetros	W ₄	Qaire	Q agua	Q comb. Q	Ø	O	T, K	T, K T, K T, K	T, K	H, K	J (kJ/kg)	α, %
	3_				AGNA	сомв.		:				
Regimenes												
а	48	0	0,032	0,025	0,0146	0,021	1060	701	701	580	4000	18
			s/b	s/ɓ	nm³/h	nm³/h						
p	80	0	0,032	0,025	0,0146	0,021	1461	890	890	620	2000	35
			s/b	s/ɓ	nm³/h	nm³/h						
O	112	0	0,032	0,025	0,0146	0,021	1829	1039	1039	649	0009	50
			s/b	s/ɓ	nm³/h	nm³/h			,			
p	176	0	0,032	0,025	0,0146	0,021	2500	2500 1269	1269	969	8000	73
			s/b	s/ɓ	nm³/h	nm³/h					•	
Ф	304	0	0,032	0,025	0,0146	0,021	3760	3760 1560	1560	800	12000	66
			s/b	g/s	nm³/h	nm³/h)1					

WO 01/09031

abla 2

Puntos del		-	2	3			600	10	17	12		
esquema												
Parámetros	W ₄	Q aire	Q agua	Q comb.	W ₂	W ₃	٦, ۲	T, K	⊢, ⊼	Τ, Κ	J (kJ/kg)	α, %
	>				>	%						
Regimenes												
a)	300	0	0,032	0,025	80	5	37601)	1560	1560	800	12000	66
			s/ɓ	s/b								
J	300	0	0,045	0,035	113	7	1367	1367	1367	709	9166	77
			s/b	s/b	. —							
g	300	0	0,056	0,044	140	6	1264	1264	1264	684	8003	29
			s/b	s/b					_			
h	300	0	0,112	0,088	280	18	916	916	916	615	5173	34
		•	s/b	s/b		-1						
	300	0	0,168	0,132	420	27	759	759	759	580	4286	20
			s/b	s/b								
	300	0	0,281	0,219	720	44	909	605	605	530	3569	8
			s/b	s/b								

- 61 -

		$\alpha, \%^{2}$			66		100		100		100	
		T, K T, K T, K J (kJ/kg) α , $\%^{2J}$			12000		7300		4500		1500	
12		Η,			800		811		825		838	
		Τ, K			1560 800		1458		1298		838	
10 11		٦, K	ì		1560		1458		1298 1298 825		838	
60)		П, К			3760 ¹⁾ 1560		30981)		2403		1179	
9		Ø	сомв.		0,021	nm³/h	0,021	nm³/h	0,021	nm³/h	0,021	ոm³/ի
5		Ø	AGNA		0,146	nm³/h	0,128	nm³/h	0,105	nm³/h	0,064	nm³/h
3		Q comb. Q			0,025	s/ɓ	0,025	s/b	0,025	s/b	0,025	s/ɓ
2		Q agua			0,032	s/b	0,028	s/b	0,023	s/b	0,014	s/b
1		Q aire			0		0,014	s/lu	0,028	s/Ju	0,055	s/Ju
		W ₄	≯		304		265		212		91	
Puntos del	esdnema	Parámetros		Regimenes	Ð		Υ				E	

- 63 -

Tabla 4				•					•			
Puntos del		-	2	3	5	9	600	10	11	12		
esdnema												
Parámetros	W ₄	W ₄ Q aire	Q agua Q	Q	Q AGUA	Q AGUA Q COMB. T, K T, K T, K T, K	⊣, K	ㅈ,	, 자	Τ.	-	ά,
	≥			comb.							(kJ/k % ²⁾	%2)
											g)	
Regimenes						·						
u	144 0	0	0,032	0,025	0,146	0,021	2176	2176 1160 1160 664	1160	664	7000 63	63
			s/b	s/ɓ		nm ₃ /h						
0	98	0,014	0,028	0,025		0,021	1390	888	888	651	3900	65
		s/Ju	s/b	s/b		nm³/h		•	-			
۵	32	0,028	0,023	0,025	0,105	0,021	269	541	541	642	1500 64	64
		nl/s	s/b	s/b	nm³/h	nm³/h					,	

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El fundamento de nuestra invención consiste en la utilización de la descarga de superalta frecuencia de impulso periódico de efecto pseudocorona a presión atmosférica que se diferencia principalmente de los dispositivos actualmente existentes por:

Baja temperatura de reactivos

Alta escala de desequilibrio de peso

Alta efectividad energética de generación de las partículas químicamente activas en el plasma

Alta efectividad de la utilización de la energía eléctrica

El dispositivo de nuestra invención sirve para la realización de los procesos plasmacatalíticos de conversión de combustibles fosiles en gas sintético rico en hidrógeno (mezcla de hidrógeno con el monóxido carbónico)

Los principales procesos de la conversión del combustible son:

20

25

30

15

5

10

Conversión con vapor (ver abajo j)

Conversión con vapor-oxígeno (k)

Oxidación parcial (I)

Los reactivos, antes de entrar en el área del reactor plasmacatalítico, se someten a un calentamiento previo hasta la temperatura en la cual la escala e equilibrio de conversión sea suficiente para el reactor. Esta temperatura, como regla, es demasiado baja para la realización del proceso en un tiempo aceptable (frenado cinético). El tratamiento de los reactivos previamente calentados por plasma permite, por medio de los procesos en cadena con la participación de las partículas químicamente

10

15

20

25

activas, eliminar las limitaciones cinéticas y alcanzar el valor de equilibrio de las escalas de conversión de los reactivos.

La parte principal del dispositivo objeto de la invención es el reactor plasmacatalítico (figura 10), en el cual los reactivos previamente calentados se tratan por la descarga de impulso periódico de microondas de efecto pseudo corona.

El reactor es un tubo metálico (1 en la figura 10) de sección redonda el cual sirve a la vez para transportar el gas y como guíaondas para la propagación de la radiación de microondas. La radiación de microondas entra al reactor por un guíaondas rectangular estándar (2) (tipo de onda H01) a través del orificio de comunicación (3).

El orificio de comunicación está cerrado por el hermetizador (8), transparente para la radiación de microondas para evitar la perturbación de los parámetros de la dinámica de gas y para aislar el conducto de guíaondas del volumen del reactor. La amplia pared del guíaondas rectangular está a Loa largo del eje del tubo en el cual se excita el tipo de onda H11 en el guíaondas redondo. La distribución del campo eléctrico E en los guíaondas rectangular y redondo se describen en los dibujos 2 y 3.

El diámetro del reactor se elige bajo la condición de que no se exciten en el guíaondas redondo otros tipos (superiores) de ondas, excepto la onda del tipo principal H11. El siguiente tipo de onda es el tipo E01. El cumplimiento de la condición indicada anteriormente lleva a la necesidad de mantener las siguientes relaciones para el diámetro D:

$$l_0 < lcr^{H11}(D) = 1,705 D$$
 (a)

$$I_0 < Icr^{E01}(D) = 1,308 D$$
 (b)

donde:

5

10

15

20

25

30

I₀: es la longitud de onda de la radiación microondas en el espacio libre

Icr: las longitudes críticas de las ondas en el guiaondas redondo para los tipos correspondientes de las ondas

De las relaciones indicadas se saca la condición para el diámetro del reactor:

$$0.59 I_0 < D < 0.76 I_0$$
 (c)

Los reactivos calentados entran al reactor desde el bloque de mezcla (11 en la figura 10) a través del elemento de la entrada de reactivos (4).

El mezclador representa un aparato con tres sistemas de entrada de reactivos. El primer sistema de entrada de reactivos (10) está instalado en el eje del sistema. A través de éste se envía al mezclador, en distintas variantes del proceso e conversión, el vapor de agua calentado (proceso j), o la mezcla vapor-aire calentada (k), o el aire calentado (l). La segunda y la tercera entradas de los reactivos (9 y 10) representan unos sistemas concéntricos de toberas supersónicas. La utilización de tales toberas en la construcción del dispositivo lleva a en el tiempo a la mezcla de los reactivos en el nivel molecular de 10-3 – 10-4 segundos. En las variantes de la conversión vapor-oxígeno (k) y oxidación parcial (1) en el espacio entre el segundo y tercer sistemas de entrada de reactivos tiene lugar la oxidación del combustible por el oxígeno del aire. La energía producida en el proceso de oxidación calienta aún más a los reactivos.

El elemento de entrada de los reactivos al reactor (4) representa una

parte del tubo que va estrechándose hacia el mezclador. La escala del estrechamiento ha de ser suficiente para que el elemento de entrada de reactivos esté fuera del límite para la onda H11, en otras palabras, para que la radiación microondas se refleje de este elemento hacia el orificio de comunicación (3). Esta condición lleva a la siguiente correlación para la dimensión característica transversal del elemento de entrada de reactivos - diámetro d:

$$I_0 > Icr^{H11} (d) = 1.705 d$$
 (d)

10

15

20

25

30

5

Los productos del proceso salen del reactor a través de los orificios del tapón (5). El tapón está destinado a reflejar la radiación microondas hacia el orificio de comunicación (3).

Otra variante para organizar el sistema de salida de los productos del proceso del reactor puede ser un trozo de tubo análogo al elemento de entrada de reactivos (4), pero estrechándose en la dirección contraria. En ambos casos, el reactor (L en la figura 10) debe equivaler a un número entero n de las longitudes de semiondas lwg/2 de la radiación microondas en el guiaondas:

 $L = n I_{WG} / 2 = n I_0 / (1 - (I_0 / I_{cr})^{H11} (D))^2)^{1/2} / 2$

La descarga se inicia por elemento de corona - una barra afilada (6) de metal poco fusible, introducida en el quiaondas. La punta de la barra aumenta el valor del campo eléctrico de microondas E a su alrededor y con eso se logra crear la etapa del efecto pseudo corona de la descarga. La barra está orientada a lo largo de las líneas de fuerza del campo E dentro del guiaondas (figura 12). La posición de la punta e la barra (H en la figura 12) equivale aproximadamente a la mitad del radio del quiaondas: En la dirección longitudinal (L2 en la figura 10) la barra se ubica en lugar donde el campo de la onda fija en el resonador sin

zona de descarga (7) se

descarga es máxima:

con alta energía media de electrones.

plasma catalítico de los reactivos.

longitudinales L y L1 (figura 10). En la

de las longitudes de semiondas en el quíaondas será:

$$L_2 = I_{WH} (n/2 + 1/4) = (n/2 + 1/4) I_0 / (1 - (I_0/I_{cr})^{H11} (D))^2)^{1/2} / 2$$
(f)

Los estreamer de la etapa pseudo corona de la descarga se transforman en el campo microondas en el sistema de los streamer de plasma y se propagan en forma de estreamer microondas llenando la sección transversal el tubo y creando la zona de la descarga de impulso

microondas (7 en la figura 10). El destino de la etapa de la descarga del efecto pseudo corona es la generación del plasma a presión atmosférica

El destino de la etapa de los estreamer microondas es la creación de una

formación de plasma desarrollado en el espacio para el tratamiento

La coordinación del guiaondas rectangular (2 en la figura 10) con el reactor (1) se consigue por la elección de la relación de las dimensiones

absorbe prácticamente toda la radiación microondas y por esto la parte del guíaondas que se encuentra a la derecha del orificio de entrada de radiación (3) funciona en presencia de la descarga en el régimen de la onda móvil. En este caso, la distancia L1 del orden del número entero

10

5

15

15

20

25

 $L_1 = n I_{WG}/2 = I_0 / (1-(I_0 /I_{cr}^{H11} (D))^2)^{1/2}/2$ (g)

30

La fuente de la radiación microondas funciona en el régimen de impulsoperiodicidad. La duración del impulso de radiación t1 se define por el tiempo necesario para la realización de ambas etapas de la descarga (etapa del efecto pseudo corona y etapa de los estreamer microondas) en condiciones concretas.

El periodo de la repetición de los impulsos de radiación t2 se da partiendo de la coordinación óptima de las siguientes magnitudes: tiempo de existencia de las partículas activas generadas por plasma en la fase pasiva de la descarga después del cese del impulso de la radiación de la frecuencia superalta; velocidad lineal del paso de reactivos por la zona de descarga; aportación energética a la descarga:

10

15

20

25

5

$$J_{\text{plasma}} = W / Q \tag{h}$$

donde

$$W = W_{PULSE} * t_1 / t_2$$

W es la potencia media de la radiación microondas, W_{PULSE} - es la potencia de impulso, Q - es el consumo de reactivos.

La potencia de impulsos de la radiación microondas W_{PULSE}, (h), (i) define la aportación energética de plasma J_{PLASMA}. Además, la potencia de impulsos depende la magnitud del campo eléctrico en el guiaondas redondo sin plasma, la cual ha de tener un valor menor de la descarga <u>disruptiva</u> y, a la vez, ser suficiente para la iniciación de la etapa del efecto pseudo corona de la descarga en el elemento de corona.

La aportación energética térmica (aportación energética del calentamiento previo de los reactivos) J_{heat} debe ser suficiente para el calentamiento de reactivos hasta la temperatura dada y para la compensación de los consumos energéticos para la realización de los procesos endoérgicos en el sistema que llevan a la realización de la

10

escala de equilibrio de la transformación de reactivos a la temperatura dada.

El calentamiento previo de reactivos puede realizarse de las siguientes formas:

- calentador con fuente de energía independiente (p.ej. plasmatron de arco);
- incineración de una parte del combustible en la cámara de combustión;
 - oxidación de una parte de combustible por oxigeno en los procesos de converesión con la participación de oxigeno (aire);
 - recuperación del calor en la salida del dispositivo

También son posibles los modos combinados de los calentamientos Indicados anteriormente

La Relación de aportación energética de plasma a la aportación energética de calor $J_{\mbox{\tiny plasma}}/J_{\mbox{\tiny heat}}$ es del orden 1-10%.

20

Las temperaturas características de la realización de los procesos de conversión y las escalas correspondientes a ellos de transformación de reactivos se dan a continuación.

Para el proceso de la conversión de vapor del combustible (j) con la escala de transformación de 35% son características las siguientes temperaturas: temperatura de calentamiento de los vapores de agua 1450 K, temperatura de la mezcla de los vapores de agua vapores de

- 71 -

combustibles después de mezclar 890 K-, temperatura de los productos del proceso después de su realización 620 K.

Para el proceso de la conversión de vapor del combustible (j) con la escala de transformación de 65% son características las siguientes temperaturas: temperatura de calentamiento de los vapores del agua 2180 K, temperatura de la mezcla de los vapores de agua vapores de combustible después de la mezcla 1150 K, temperatura de los productos del proceso después de su realización 665 K

10

15

5

Para el proceso de la conversión de vapor del combustible (j) con la escala de transformación de 99% son características las siguientes temperaturas: temperatura del calentamiento de los vapores de agua 3750 K (sin contar los procesos de la disociación de las moléculas de agua), temperatura de la mezcla de los vapores de agua-vapores de combustible después de la mezcla 1560 K, temperatura de los productos del proceso después de su realización 800 K.

20

Para el proceso de la conversión de vapor-oxígeno de combustible (k) con la escala de transformación de 65% (relación de moles-agua; aire equivalente a 2,5) son características las siguientes temperaturas: : temperatura del calentamiento de la mezcla vapor-aire 1390 K, temperatura de reactivos después de la mezcla 890 K, temperatura de los productos del proceso después de su realización 650 K.

25

Para el proceso de oxidación parcial del combustible (1) con la escala de transformación de 100% (relación de moles-combustible: aire equivalente a 1:3,46) son características las siguientes temperaturas: temperatura del calentamiento de la mezcla vapor-aire 1110 K,

- 72 -

PCT/ES00/00040

temperatura de reactivos después de la mezcla 896 K, temperatura de los productos del proceso después de su realización 1611 K.

3. REALIZACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS.

5

El dispositivo propuesto puede realizar los procesos de la conversión de combustibles fosiles con vapor, vapor-oxígeno y vapor del combustible en H₂-gas enriquecido, así como el proceso de la oxidación parcial estimulada del combustible

10

3.1.

La variante de la conversión de vapor del combustible se describe por la reacción

15

$$C_m H_n + H_2 O = mCO + (n/2 + m) H_2$$
 (j)

y su realización en el dispositivo está representada esquemáticamente en la figura 13.

20

El vapor de agua se envía al calentador, desde ahí va a la primera entrada de la cámara de mezcla y el combustible va a la segunda y tercera entradas de la cámara de mezcla. Conforme al régimen exigido, la relación de la cantidad del combustible a la segunda y tercera entradas de la cámara de mezcla puede cambiarse en el diapasón de 0-1, y la relación general de moles de vapor/combustible en el diapasón de 6-14.

En calidad de calentador, como se indica en la figura 14, puede utilizarse un termopermutador recuperativo que utiliza el calor de la salida del reactor y el plasmatron de arco conectado en serie. La temperatura de los vapores de agua, necesaria para la realización del proceso de la conversión de vapor del combustible, en la salida del calentador esta en los rangos de 1400-3000 K°, y la temperatura de reactivos en la entrada al reactor está en 900-1500 K°.

El balance general de energía para el proceso plasmacatalítico de la conversión de vapor se compone de los consumos energéticos para la evaporación de reactivos (J_{vapor}), calentamiento de reactivos y el proceso químico. La composición de los productos en la salida de reactor (escala de transformación de los reactivos "a") y el consumo energético "A" del producto (gas sintético rico en hidrógeno) depende, en primer lugar, de la aportación energética $J_{SUM} = J_{plasma} + J_{heat} + J_{vapor}$ La dependencia dada está presentada en la tabla siguiente (aportación energética J_{SUM} está presentada en forma de relación de la potencia a la cantidad en peso de los reactivos líquidos).

20

15

5

10

J _{sum} , kJ (kg)	a, %	A, eV/mol
12000	96	0.14
9170	77,5	0.19
8000	67	0.19
5170	49	0.28
4290	20	0.31

- 74 -

3.2.

Para la realización del proceso de la conversión con vapor-oxigeno (vapor-aire) para las cantidades dadas de combustible (x) y oxígeno (y)

$$x C_m H_n + y O_2 + 3.73 y N_2 + (mx-2y) H_2 O_3 = mx CO + 0.5 (nx + 2m - 4y) H_2 + 3.73 y N_2 (k)$$

como está indicado en la figura 15, se envía al calentador el vapor de agua mezclado con el aire y el combustible se envía a las entradas 2 y 3 en la proporción 0.5-2. La temperatura en la salida del calentador equivale a 500-600 K y en la entrada al reactor 800-1500 K°. La relación de moles del vapor de agua/aire y vapor de agua/combustible varia en el diapasón de 0.3-2 y 3-7 respectivamente.

15

10

5

La escala de transformación de reactivos en gas sintético rico en hidrógeno depende de la aportación energética J_{SUM} al sistema (ver p. 3.1.), así como de la parte molar de aire "g" con relación a la cantidad de combustible. Las características principales cuantitativas están presentada en la siguiente tabla:

25

20

g, %	J _{sum} , kJ/kg	a,%
25	7300	100
25	3400	65
42	4500	100
42	. 1500	69

- 75 -

64 1500 100 64 850 95

3.3.

Para la realización del proceso de la oxidación parcial del combustible

$$C_m H_n + m/2 (O_2 + 79/21 N_2) = m CO + n/2 H_2 + m/2 79/21 N_2,$$
 (1)

10

5

como se indica en la figura 16, se envía al calentador el aire, y a la segunda y la tercera entradas de la cámara de mezcla el combustible en la proporción de 0,5-2 y la relación molar de aire/combustible en la entrada al reactor equivale a 8-12.

15

La temperatura, necesaria para la realización del proceso de oxidación parcial del combustible, en la salida del calentador está en los rangos de 500-600 $\rm K^{o}$ y la temperatura en la entrada al reactor está entre 900-1100 $\rm K^{o}$

20

Para asegurar la temperatura de trabajo del proceso es necesaria la magnitud de la aportación energética J_{SUM} (ver el p. 3.1.) 1000-1500 kJ/kg. Con Loa cual la escala de la transformación de los reactivos llega a un 100%.

25

- 76 -

REFERENCIAS DE LAS FIGURAS 10 A 16

FIGURA 10- CONSTRUCCIÓN DEL DISPOSITIVO

- 5 1 guíaondas redondo, reactor químico;
 - 2 quiaondas rectangular;
 - 3 orificio de comunicación;
 - 4 elemento de entrada de reactivos al reactor;
 - 5 salida de productos del reactor, tapón en guíaondas;
- 10 6 barra iniciadora;
 - 7 zona de descarga plasmacatalítica;
 - 8 primera entrada del mezclador;
 - 9 sección de la segunda entrada del mezclador;
 - 10 sección de la tercera entrada del mezclador
- 15 11 cámara de mezcla de reactivos.

FIGURA 11 -COORDINACIÓN DE LAS DISTRIBUCIONES DEL CAMPO ELÉCTRICO EN GUIASONDAS RECTANGULAR Y REDONDO.

20

- 1 guíaondas rectangular
- 2 quiaondas redondo
- E vector del campo eléctrico microondas.

FIGURA 12 - SISTEMA DE ENTRADA AL GUIAONDAS DE LA BARRA INICIADORA DEL ELEMENTO CORONA

- 1 guíaondas redondo
- 2 barra afilada de metal poco flexible

WO 01/09031

- 77 -

3 - líneas de fuerza del campo eléctrico en guíaondas de la barra y de la descarga. Abajo está la distribución de la amplitud del campo eléctrico microondas.

FIGURA 13 -ESQUEMA DEL PROCESO DE LA CONVERSIÓN DE VAPOR DEL COMBUSTIBLE

1, 2, 3 - primera, segunda y tercera entradas de reactivos al mezclador.

FIGURA 14- ESQUEMA DEL CALENTAMIENTO PREVIO DE LOS VAPORES DE AGUA EN EL PROCESO DE LA CONVERSIÓN DE VAPOR DEL COMBUSTIBLE

FIGURA 15- ESQUEMA DEL PROCESO DE LA CONVERSIÓN VAPOR-AIRE DEL COMBUSTIBLE

1, 2, 3 - primera, segunda y tercera entradas de reactivos al mezclador.

FIGURA 16- ESQUEMA DE PROCESO DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DEL COMBUSTIBLE

1, 2, 3 - primera, segunda y tercera entradas de reactivos al mezclador.

Figura 17- DIBUJO DEL DISPOSITIVO

15

20

25

1-Guíaondas circular, reactor plasmaquimico, 2-Guíaondas rectangular para la entrada de radiacion de microondas al reactor, 3-Orificio de comunicación, 4-Elemento de entrada de los reactivos al reactor, 5-Liberación de los productos del reactor, conector de guia de onda, 6-Barra para la iniciación, 7-Zona de descarga plasmacatalitica, 8-Primera

- 78 -

entrada a la camara de mezcla, 9-Sección transversal de la tercera entrada a la camara de mezcla, 11- Camara de mezcla de reagentes

- 79 -

REIVINDICACIONES

 Convertidor de plasma de combustibles fósiles en un gas rico en hidrógeno, que comprende un calentador, una cámara de mezcla, un reactor, unidos en serie, y una fuente de energía de MCW para el reactor.

5

10

15

20

25

 Dispositivo según la reivindicación 1, en el que en el reactor se usa una descarga de MCW de efecto pseudo-corona de impulso periódico a presión atmosférica.

 Dispositivo según la reivindicación 2, en el que la descarga de MCW de efecto pseudo-corona se inicia por un conjunto de agujas metálicas, insertadas en el resonador de MCW.

 Dispositivo según la reivindicación 3, en el que la dimensión longitudinal del resonador es aproximadamente varias longitudes de onda de la radiación MCW, y las agujas metálicas están

distribuidas en el resonador en regiones con campo eléctrico máximo.

- 5. Dispositivo según la reivindicación 5, en el que la fuente de energía de microondas genera el conjunto de impulsos con una duración del impulso de 0,1 a 1 microsegundos y una relación del período del impulso a duración del impulso de 100 a 1000 en el rango centimétrico o decimétrico de la radiación de microondas (bandas X, S).
- 6. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que la cámara de

mezcla dispone de una entrada, conectada al calentador y también una segunda y tercera entrada para la alimentación de reaccionantes en las diferentes zonas de la cámara de mezcla.

7. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que para llevar a cabo el proceso de conversión con vapor de combustibles se suministra vapor de agua en el calentador y, en la segunda y tercera entrada de la cámara de mezcla se suministra combustible en relaciones Q_1/Q_2 en la proporcion de 0 a 1.

10

5

8. Dispositivo según la reivindicación 7, en el que el calentador está fabricado como un intercambiador de calor con recuperación térmica contenida por del gas rico en hidrógeno producido y un plasmatrón de arco, conectado al intercambiador de calor en serie.

15

 Dispositivo según la reivindicación 7, en el que las relaciones molares de vapor de agua a -combustible se seleccionan en el rango de 6 a 14.

20

10. Dispositivo según la reivindicación 7, en el que la temperatura del vapor de agua en la salida del calentador es aproximadamente 1400-3000 K, y la temperatura de los reaccionantes en la entrada del reactor es 900-1500 K.

25

11. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que para llevar a cabo el proceso de la conversión de combustible con vapor-aire, se suminstra vapor de agua mezclado con aire a la camara de mezcla, y en la segunda y tercera entrada de la cámara de 5

10

15

20

25

mezcia, se suministra el combustible en relaciones Q_2/Q_3 en el rango de 0,5 a 2.

- 12. Dispositivo según la reivindicación 7, en el que la temperatura de los reaccionantes en la salida del calentador es aproximadamente 500-600 K y en la entrada del reactor es 800-1500 K.
- 13. Dispositivo según la reivindicación 7, en el que la relación molar vapor/aire y vapor/combustibles en la entrada del reactor se selecciona en los rangos de 0,3-2 y 3-7, respectivamente.
- 14. Dispositivo según la reivindicación 7, en el que para llevar a cabo la oxidación parcial de combustibles, se suministra aire en la primera entrada de la cámara de mezcla y en la segunda y tercera entrada de la cámara de mezcla se suministran el combustibles en relaciones Q₂/Q₃ en el rango de 0,5 a 2.
- 15. Dispositivo según la reivindicación 14, en el que la temperatura de los reaccionantes en la salida del calentador es 500-600 K, y en la entrada del reactor es 800-1500 K.
- 16. Dispositivo según la reivindicación 14, en el que, la relación molar aire/combustibles en la entrada del reactor es 8-12.
- 17. Dispositivo según la reivindicación 11 y 14, en el que el calentador está fabricado como un intercambiador de calor recuperativo, que usa el calor del gas rico en hidrógeno producido por el reactor.
 - 18. Dispositivo según la reivindicación 7, en el que el caudal total de

- 82 -

los reaccionantes Q y el valor medio de la potencia específica de MCW se seleccionan a partir de la correlación W/Q = 0.2 - 0.4 kW^*hora/m^3 .

5 19. Dispositivo según la reivindicación 11 y 14, en el que el caudal total de los reaccionantes Q y el valor medio de W se seleccionan a partir de la correlación W/Q = 0,05 – 0,15 kW*hora/m³.

REIVINDICACIONES

[recibidas el 13 de Julio de 2000 (13.07.00) reivindicaciones 1 a 19 reemplazadas por las nuevas reivindicaciones 1 a 14 (3 páginas)]

1. Convertidor de plasma de combustibles fósiles en un gas rico en hidrógeno, que comprende un calentador, una cámara de mezcla, un reactor, unidos en serie, y una fuente de energía de MCW para el reactor, la cual genera el conjunto de impulsos con una duración de impulso de 0,1 a 1 microsegundos y una relación del período del impulso a duración del impulso de 100 a 1000 en el rango centimétrico o decimétrico de la radiación de microondas (bandas X, S), usándose en el reactor una descarga de MCW de efecto de pseudo-corona de impulso periódico a presión atmosférica, la cual se inicia por un conjunto de agujas metálicas insertadas en el resonador de MCW, y donde la dimensión longitudinal del resonador es aproximadamente varias longitudes de onda de la radiación MCW, y las agujas metálicas están distribuidas en el resonador en las regiones con un campo eléctrico máximo, y porque la cámara de mezcla dispone de una entrada conectada al calentador, y también una segunda y tercera entrada para la alimentación de reaccionantes en las diferentes zonas de la cámara de mezcla.

20

15

5

10

Dispositivo según la reivindicación 1, en el que para llevar a cabo el proceso de conversión con vapor de combustibles se suministra vapor de agua en el calentador y, en la segunda y tercera entrada de la cámara de mezcla se suministra combustible en relaciones Q₁/Q₂ en la proporcion de 0 a 1.

25

 Dispositivo según la reivindicación 2, en el que el calentador está fabricado como un intercambiador de calor con recuperación térmica contenida por del gas rico en hidrógeno producido y un plasmatrón de arco, conectado al intercambiador de calor en serie.

30

 Dispositivo según la reivindicación 2, en el que las relaciones molares de vapor de agua a combustible se seleccionan en el rango de 6 a 14. 5

10

15

- Dispositivo según la reivindicación 2, en el que la temperatura del vapor de agua en la salida del calentador es aproximadamente 1400-3000 K, y la temperatura de los reaccionantes en la entrada del reactor es 900-1500 K.
- 6. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que para llevar a cabo el proceso de la conversión de combustible con vapor-aire, se suminstra vapor de agua mezclado con aire a la camara de mezcla, y en la segunda y tercera entrada de la cámara de mezcla, se suministra el combustible en relaciones Q₂/Q₃ en el rango de 0,5 a 2.
- Dispositivo según la reivindicación 2, en el que la temperatura de los reaccionantes en la salida del calentador es aproximadamente 500-600 K y en la entrada del reactor es 800-1500 K.
- 8. Dispositivo según la reivindicación 2, en el que la relación molar vapor/aire y vapor/combustibles en la entrada del reactor se selecciona en los rangos de 0,3-2 y 3-7, respectivamente.

20

- 9. Dispositivo según la reivindicación 2, en el que para llevar a cabo la oxidación parcial de combustibles, se suministra aire en la primera entrada de la cámara de mezcla y en la segunda y tercera entrada de la cámara de mezcla se suministran el combustibles en relaciones Q₂/Q₃ en el rango de 0,5 a 2.
- Dispositivo según la reivindicación 9, en el que la temperatura de los reaccionantes en la salida del calentador es 500-600 K, y en la entrada del reactor es 800-1500 K.

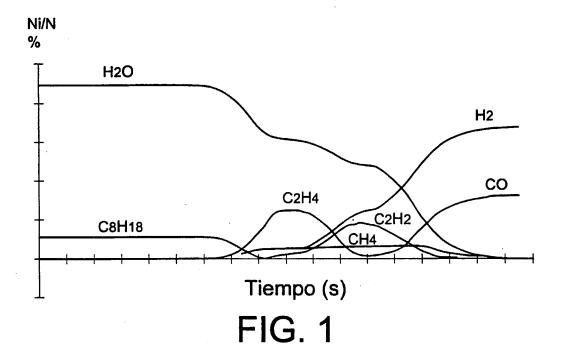
30

25

11. Dispositivo según la reivindicación 9, en el que, la relación molar aire/combustibles en la entrada del reactor es 8-12.

- 12. Dispositivo según la reivindicación 6 y 9, en el que el calentador está fabricado como un intercambiador de calor recuperativo, que usa el calor del gas rico en hidrógeno producido por el reactor.
- Dispositivo según la reivindicación 2, en el que el caudal total de los reaccionantes Q y el valor medio de la potencia específica de MCW se seleccionan a partir de la correlación W/Q = 0,2 0,4 kW*hora/m³.
- Dispositivo según la reivindicación 6 y 9, en el que el caudal total de los reaccionantes Q y el valor medio de W se seleccionan a partir de la correlación W/Q = 0.05 0.15 kW*hora/m³.

1/11



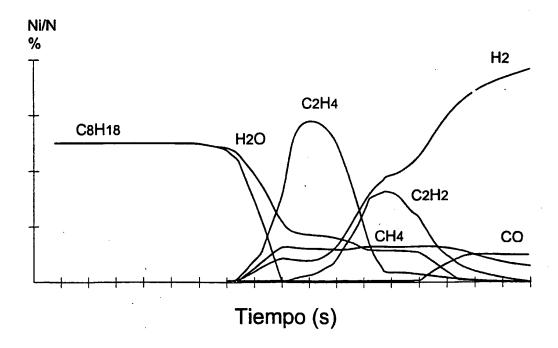
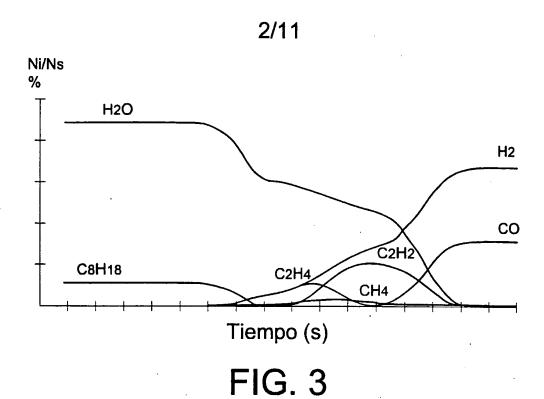
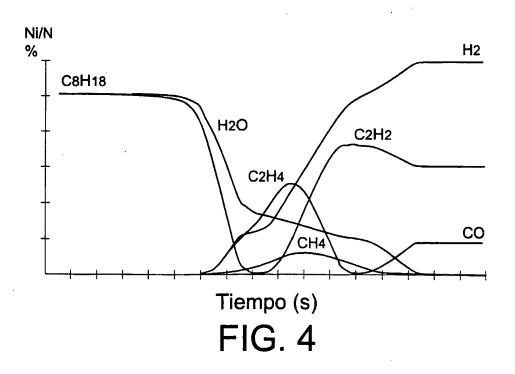


FIG. 2 HOJA SUSTITUTORIA (REGLA 26)





HOJA SUSTITUTORIA (REGLA 26)



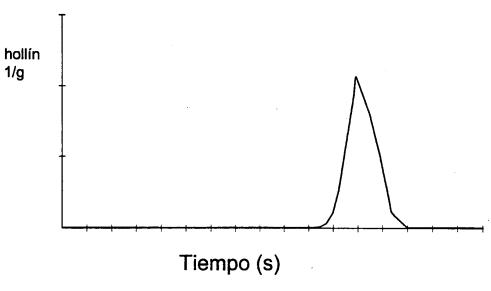
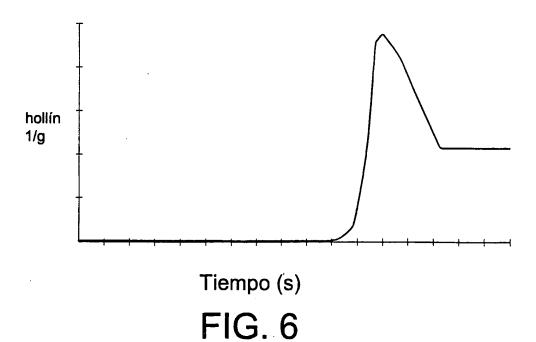


FIG. 5



HOJA SUSTITUTORIA (REGLA 26)

4/11

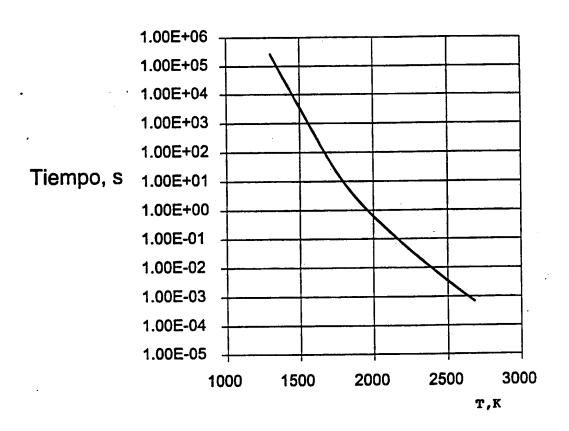


FIG. 7

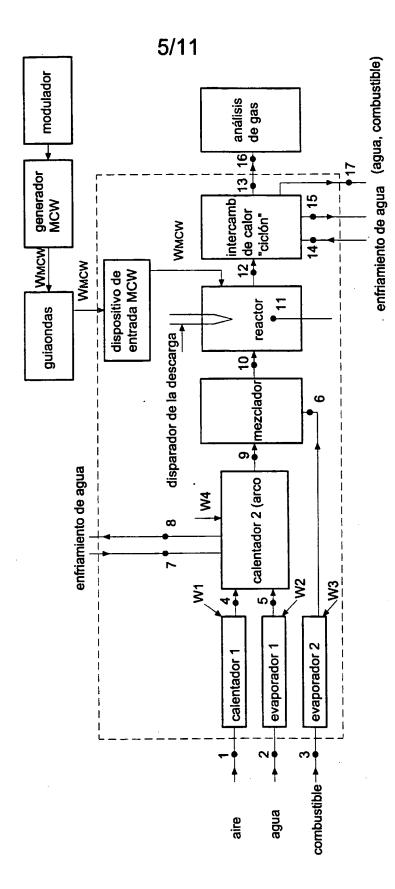
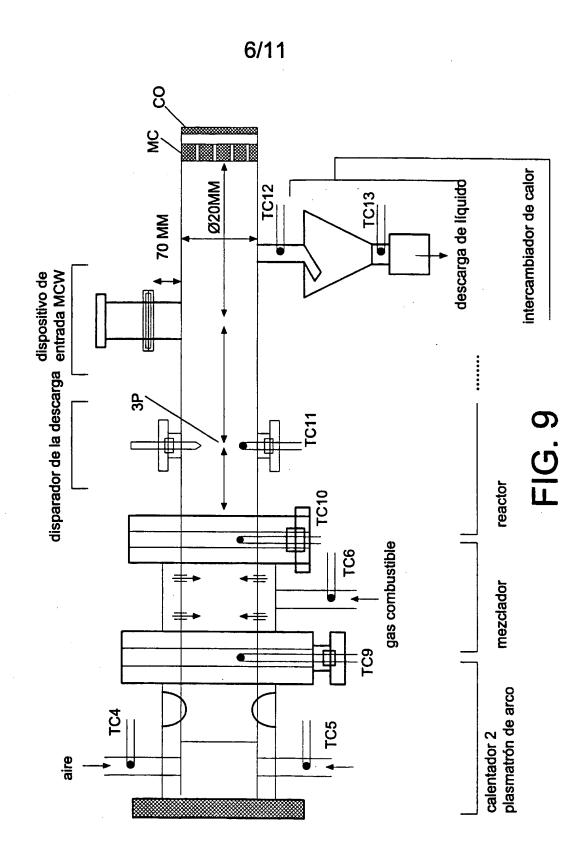


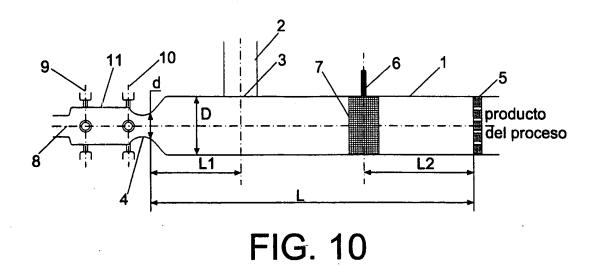
FIG. 8

HOJA SUSTITUTORIA (REGLA 26)



HOJA SUSTITUTORIA (REGLA 26)

7/11



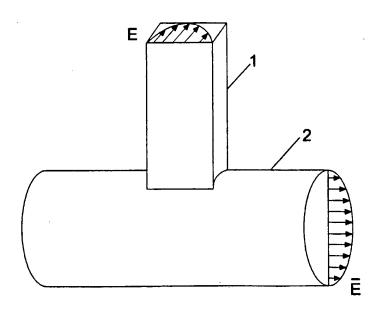
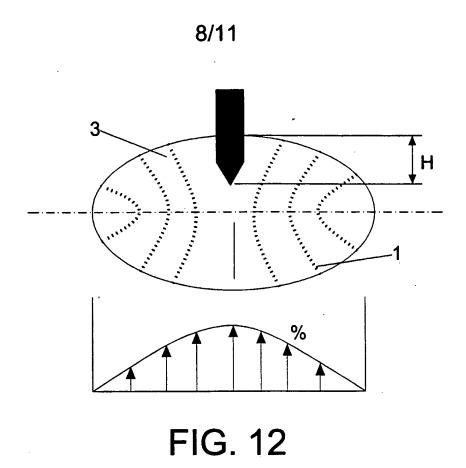
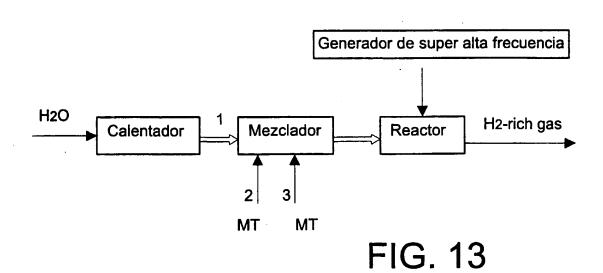


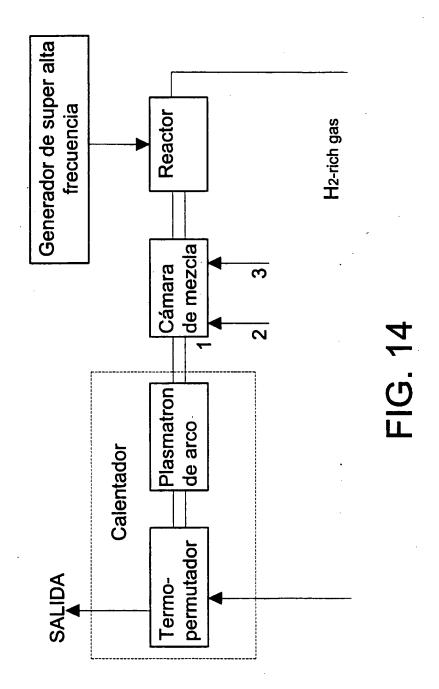
FIG. 11

HOJA SUSTITUTORIA (REGLA 26)

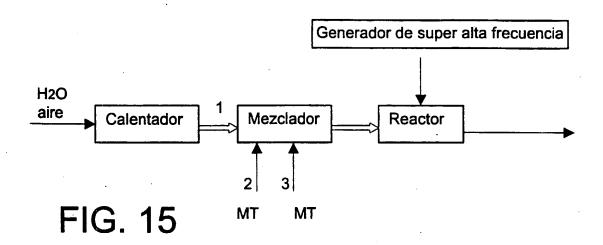




9/11



10/11



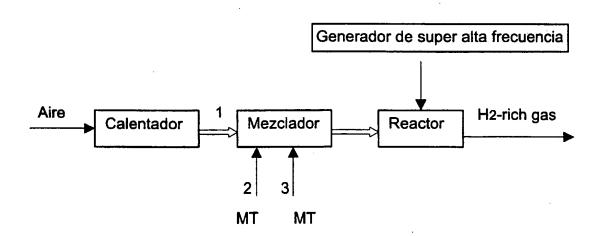
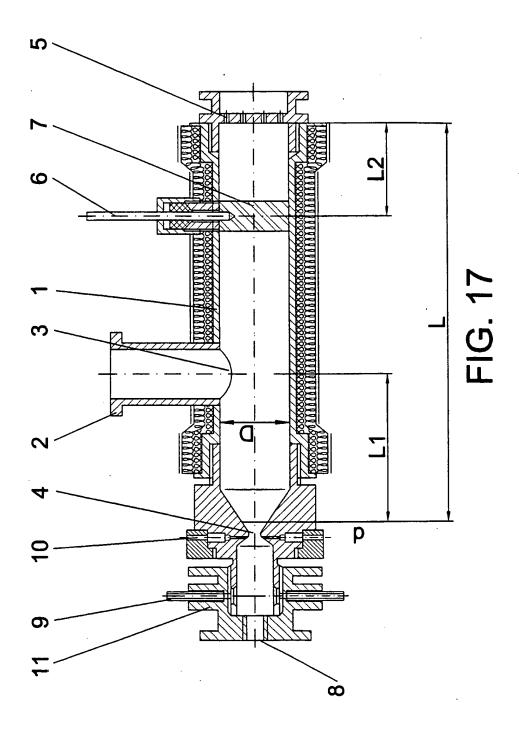


FIG. 16



HOJA SUSTITUTORIA (REGLA 26)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in-the images include but are not limited to the items checked:
D BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
\square lines or marks on original document
\square reference(s) or exhibit(s) submitted are poor quality
□ other:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.